

- [74] E. Koch, *Anal. Chem.* 45 (1973) 2120.  
 [75] D. D. Warner, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2329.  
 [76] E. Koch, *Tetrahedron* 26 (1970) 3503.  
 [77] C. W. Gear: *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1971. – Wir danken Prof. R. J. Field für eine moderne Version eines Gear-Programms.  
 [78] E. Koch, B. Stilkerieg, *Thermochim. Acta* 29 (1979) 205.  
 [79] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1877.  
 [80] E. Körös, *Nature (London)* 251 (1974) 703.  
 [81] E. Koch, B. Stilkerieg, *Therm. Anal. Int. Conf. (6th) Bayreuth* 1 (1980) 75.  
 [82] A. Skrabal, S. R. Weberitsch, *Monatsh. Chem.* 36 (1915) 211.  
 [83] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8649.  
 [84] D. Edelson, R. M. Noyes, R. J. Field, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 155.  
 [85] R. C. Reed, L. Weber, B. S. Gottfried, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4 (1965) 38.  
 [86] R. J. Field, R. M. Noyes, *Symp. Faraday Soc.* 9 (1974) 21.  
 [87] E. Koch, B. Stilkerieg, unveröffentlicht.  
 [88] L. Carlsen, A. Holm, E. Koch, B. Stilkerieg, *Acta Chem. Scand. B* 31 (1977) 679.  
 [89] D. A. Young: *Decomposition of Solids*, Pergamon Press, Oxford 1966.  
 [90] J. M. Criado, *Thermochim. Acta* 28 (1979) 307.  
 [91] J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 379.  
 [92] L. F. Jones, D. Dollimore, T. Nicklin, *Thermochim. Acta* 13 (1975) 240.  
 [93] K. Heide, W. Höland, *Thermochim. Acta* 13 (1975) 365.  
 [94] S. Boy, K. Böhme, *Thermochim. Acta* 20 (1977) 195.  
 [95] P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* 13 (1977) 581; Dupont-Award-Address on ICTA 5th Int. Conf., Kyoto 1977.  
 [96] P. D. Garn, *Thermochim. Acta* 5 (1973) 485.  
 [97] P. S. Nolan, H. E. Lemay Jr., *Thermochim. Acta* 6 (1973) 179.  
 [98] P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* 7 (1975) 475.  
 [99] D. Dollimore, P. F. Rodgers, *Thermochim. Acta* 30 (1979) 273; D. Dollimore, G. R. Heat, B. W. Krupay, *ibid.* 24 (1978) 293.  
 [100] R. R. Baker, *Thermochim. Acta* 28 (1979) 45.  
 [101] P. D. Garn, persönliche Mitteilung.  
 [102] H. F. Cordes, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2185.  
 [103] J. M. Criado, J. Morales, *Thermochim. Acta* 19 (1977) 305.  
 [104] J. M. Criado, F. Gonzales, J. Morales, *Thermochim. Acta* 12 (1975) 337.  
 [105] E. Koch, unveröffentlicht.  
 [106] E. Körös, E. Koch, unveröffentlicht.  
 [107] E. Koch, *Thermochim. Acta* 49 (1981) 25.

## Die vielseitige Chemie der 1,4-Diazine: Organische, anorganische und biochemische Aspekte

Von Wolfgang Kaim\*

Das Interesse der chemischen Forschung richtet sich zunehmend auf zusammengesetzte, „komplexe“ Systeme mit speziellen Eigenschaften und Funktionen. Als Komponenten solcher Systeme finden 1,4-Diazine wachsende Beachtung. Unter 1,4-Diazinen sollen hier Pyrazin und seine Derivate sowie Verbindungen mit Pyrazin-Teilstruktur verstanden werden; Beispiele sind Chinoxalin, Phenazin, Pteridin, Flavin und deren Derivate. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch ein niedrig liegendes unbesetztes  $\pi$ -Molekülorbital und durch die Fähigkeit zur Brücken-Koordination aus. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften bedingt eine spezifische Reaktivität der 1,4-Diazine und insbesondere der Stammverbindung Pyrazin. 1,4-Diazine eignen sich ausgezeichnet für Untersuchungen zum inter- und intramolekularen Elektron-Transfer bei organischen, anorganischen und biochemischen Reaktionen. Im Redoxsystem der 1,4-Diazine ist die paramagnetische  $7\pi$ -Elektronen-Zwischenstufe außerordentlich stabil, während die 1,4-Dihydro-1,4-diazine mit 8  $\pi$ -Elektronen im sechsgliedrigen Ring aufgrund der potentiellen Antiaromatizität und des hohen Elektronenüberschusses nicht generell zugänglich sind. Die inhärente Difunktionalität und das niedrig liegende unbesetzte Molekülorbital des Pyrazins ermöglichen die Bildung von Koordinationspolymeren mit ungewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Die an Pyrazinen beobachteten Phänomene lassen sich schließlich zur Interpretation der Reaktivität natürlich vorkommender 1,4-Diazine heranziehen; diskutiert werden Flavine und biolumineszierende Naturstoffe.

„Wer nur (an)organische Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.“

(Frei nach Lichtenberg)

azine läßt sich unterteilen in ein „konventionelles“, das weitgehend demjenigen anderer aromatischer Heterocyclen entspricht<sup>[1]</sup>, und in eines, das nur bei diesem System beobachtet wird.

### 1. Einleitung

1,4-Diazine enthalten als Strukturelement das Ringsystem des Pyrazins **1**. Das Reaktionsverhalten der 1,4-Di-



**1**

Ziel der vorliegenden Übersicht ist es, die besondere Reaktivität der 1,4-Diazine an ausgewählten Beispielen darzustellen, anhand von Modellvorstellungen zu interpretieren und das sich bereits abzeichnende Anwendungspoten-

[\*] Dr. W. Kaim  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

tial aufzuzeigen. Dabei werden Befunde sowohl aus der organischen als auch aus der anorganischen Chemie und der Biochemie zusammengefaßt – ein Hinweis auf die Vielseitigkeit dieses Systems.

## 2. Voraussetzungen

Ersetzt man im Benzol zwei gegenüberliegende CH-Gruppen durch Stickstoffatome, so ergeben sich folgende Konsequenzen: Die Entartung der  $\pi$ -Grenzorbitale wird aufgehoben (Fig. 1), und als oberstes besetztes  $\pi$ -Orbital bleibt das durch die 1,4-Störung zunächst unbeeinflusste Orbital  $B_{3g}$  übrig. Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) wird nun allein  $B_{1u}$ , das durch den Austausch  $CH \rightarrow N$  energieärmer wird.

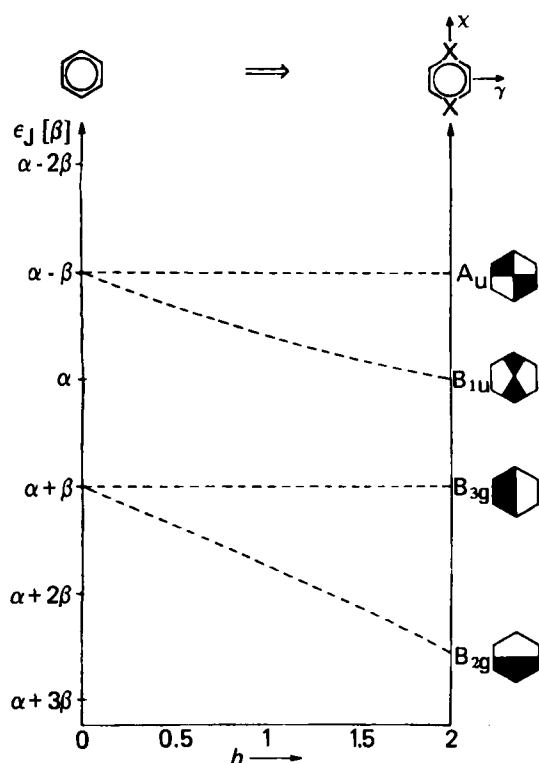
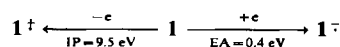


Fig. 1. Die Grenzorbitale des Pyrazins als Lehrbuchfall [2a]: Störung des Benzol- $\pi$ -Systems durch  $CH \rightarrow N$ -Austausch in Position 1 und 4 läßt sich im Hückel-Modell durch Vergrößerung des Coulomb-Integrals  $\alpha_N = \alpha_C + h \cdot \beta$  nachvollziehen ( $X = N$ ). Das Verhältnis  $\alpha_N > \alpha_C$  (positives  $h$ ) entspricht der höheren effektiven Kernladung oder der größeren „Elektronegativität“ des Stickstoffatoms. Durch 1,4-Störung werden die Molekülorbitale  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$  energieärmer, während die Orbitale  $A_u$  und  $B_{3g}$  sich nicht verändern (Knotenenebene durch 1 und 4). Im Pyrazin 1 sind  $B_{3g}$  und  $B_{3g}$  besetzt,  $h_N \approx 0.5$  [2b]. Auch für planares 1,4-Dihydropyrazin 9 läßt sich das Korrelationsdiagramm verwenden, zusätzlich ist dann  $B_{1u}$  besetzt ( $h_N \approx 1.0$  [3] – 1.5 [2b]). Die  $\pi$ -Orbital-Reihenfolge aus dem HMO-Modell wird durch quantitative Rechnungen an Pyrazin [4] und 1,4-Dihydropyrazin [5] bestätigt.

Das Reaktionsverhalten des Pyrazins bestätigt dieses Modell: 1 ist im Vergleich zu Benzol elektronenarm und lagert bereits in der Gasphase<sup>[6]</sup> sowie auch in Lösung ein Elektron an<sup>[7,8]</sup>. Die organische Chemie des Pyrazins ist demnach durch erleichterten nucleophilen Angriff gekennzeichnet<sup>[1]</sup> ( $IP$  = Ionisationspotential<sup>[9]</sup>,  $EA$  = Elektronenaffinität<sup>[6]</sup>).



Die Oxidation des Pyrazins ist dagegen energetisch wenig begünstigt, das Ionisationspotential von 1 liegt etwas höher als das des Benzols ( $IP=9.25\text{ eV}$ )<sup>[9]</sup>. In kondensierter Phase ist das Pyrazin-Radikalkation nur durch radiolytische Methoden herstellbar und wenig beständig<sup>[10]</sup>; UV-, ESR-<sup>[10]</sup> und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen<sup>[9]</sup> zeigen, daß die erste Ionisierung durch Verlust eines Elektrons aus einem  $\sigma$ -Orbital erfolgt.

Durch die beiden Stickstoffatome sind im Pyrazin zwei freie Elektronenpaare verfügbar, die orthogonal zum  $\pi$ -System angeordnet sind.

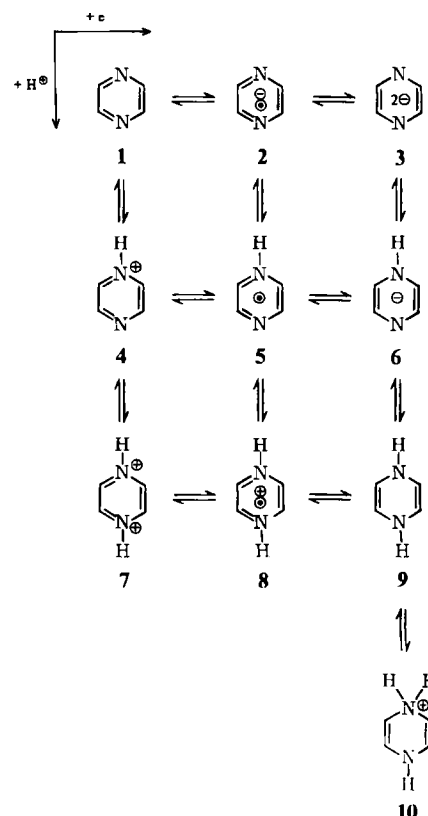


In der HMO-Näherung lassen sich  $\sigma$ - und  $\pi$ -System voneinander separieren<sup>[2]</sup>, die N-Elektronenpaare beeinflussen einander allerdings durch Through-bond- und Through-space-Wechselwirkung<sup>[9]</sup>. Aufgrund der Ausrichtung der Elektronenpaare eignet sich Pyrazin 1 als difunktioneller, nicht chelatbildender Brücken-Koordinationspartner ( $\mu$ -Pyrazin); 1 und verwandte 1,4-Diazine bilden in der Tat mit zahlreichen Elektrophilen sowohl monomere 1:2-Addukte (Abschnitt 3 und 4) als auch polymere Koordinationsverbindungen (Abschnitt 5).

## 3. Koordination von $H^+$ :

### Das Pyrazin-1,4-Dihydropyrazin-Redoxsystem

Der einfachste elektrophile Koordinationspartner für Pyrazin ist das Proton. Die Verknüpfung von zweistufiger Redoxreaktion mit mehrstufiger  $H^+$ -Koordination ergibt ein Schema, das charakteristisch für Weitzsche Redoxsysteme ist<sup>[11]</sup> (Schema 1).



Schema 1. Das Pyrazin-1,4-Dihydropyrazin-Redoxsystem.

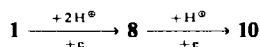
Nach Hünig et al.<sup>[11]</sup> unterscheiden sich die Weitzschen Redoxsysteme von chinoiden<sup>[12]</sup> und anderen Systemen durch den Einbau der koordinationsfähigen Atome in den Ring und durch die Aromatizität der *oxidierten* Stufen. Mehrere Spezies aus Schema 1 sind bekannt:

Die protonierten Pyrazine 4 und 7 lassen sich in starken Säuren nachweisen<sup>[13,14]</sup>, bemerkenswert ist die geringe Basizität des Pyrazins in der ersten ( $pK_a = 0.6$ ) und insbesondere in der zweiten Stufe ( $pK_a = -6$ )<sup>[14]</sup>. Zum Vergleich: Die Säurekonstante des Pyridinium-Ions beträgt 5.2<sup>[15]</sup>.

Reduktion des Pyrazins in aprotischem Medium führt zunächst in einem reversiblen Schritt zum Radikalanion 2<sup>[7]</sup>; das Dianion 3 läßt sich elektrochemisch nicht mehr beobachten<sup>[16]</sup>. Aus der Potentialdifferenz  $E(2/3) - E(1/2) > 0.82 \text{ V}$ <sup>[16]</sup> kann die Bildungskonstante  $k_{\text{SEM}}$ <sup>[11]</sup> des Radikalanions 2 mit  $> 10^{15}$  abgeschätzt werden. Dies ist auf jeden Fall ein außerordentlich hoher Wert<sup>[11]</sup>.

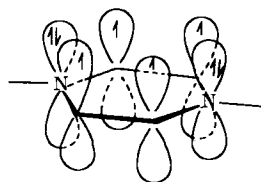
$$k_{\text{SEM}} = \frac{[2]^2}{[1][3]} = 10^{(\Delta E/0.059 \text{ V})}$$

Protonierung verändert die Redoxpotentiale in dem Sinne, daß die Radikalzwischenstufen 5<sup>[17]</sup> und 8<sup>[17,18]</sup> zunehmend leichter gebildet werden. In stark saurer wäßriger Lösung sind zwei separate Reduktionsschritte nachweisbar: Zunächst entsteht das beständige Radikalkation 8, weitere Elektroneneinlagerung führt jedoch nicht zum neutralen 1,4-Dihydropyrazin 9, sondern, nach Addition eines weiteren Protons, zum 1,4-Dihydropyrazinium-Ion 10<sup>[19]</sup>.



$$E_{1/2} = -0.09 \times \text{pH} - 0.308 \text{ [V]} \quad (\text{vs. SCE}^{[19b]})$$

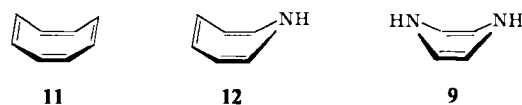
Verbindung 9 ist allerdings von besonderem Interesse: Während sich im chinoiden Redoxsystem<sup>[12]</sup> an dieser Stelle das aromatische Hydrochinon befindet, kommt im Weitzschen Redoxsystem (Schema 1) der reduzierten neutralen Stufe die potentiell „antiaromatische“<sup>[20]</sup> Struktur des 1,4-Dihydropyrazins zu<sup>[5,21–24]</sup>. Die Antiaromatizität von 9 wie auch von 3 und 6 würde aus einer cyclischen Konjugation von insgesamt 8 (4n)  $\pi$ -Elektronen resultieren<sup>[20]</sup>, unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome.



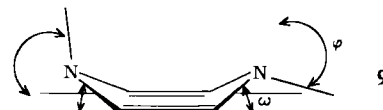
Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Heterokonjugation zu einer geringeren antiaromatischen Destabilisierung führt als für isokonjugierte Systeme zu erwarten ist<sup>[25]</sup>. Für 9 ist die antiaromatische Destabilisierung mit 12 kJ/mol berechnet worden<sup>[5]</sup>.

Eine cyclische Konjugation aller 8 $\pi$ -Elektronen ist an sterische Voraussetzungen gebunden. Der sechsgliedrige Ring 9 toleriert zwar in der Bootkonformation keine der-

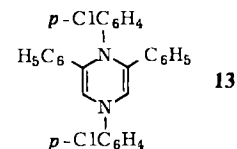
artig großen Einfachbindungs-Torsionswinkel  $\theta$  wie die verwandten 8 $\pi$ -Elektronensysteme Cyclooctatetraen 11<sup>[26]</sup> ( $\theta = 56^\circ$ <sup>[27]</sup>) und 1*H*-Azepin 12<sup>[28]</sup> ( $\theta \approx 60^\circ$  und  $30^\circ$ <sup>[29]</sup>), son-



dern erzwingt eine weitgehend eingeebnete Struktur<sup>[23]</sup>. Es besteht jedoch die Möglichkeit der Konformationsisomerie aufgrund der Stellung der *N*-Substituenten<sup>[23,30,31]</sup> (Winkel  $\varphi$ ).



Je nach Art und Ausprägung der Bootkonformation ist für 9 eine cyclische 8 $\pi$ -Elektronen-Delokalisation mehr oder weniger gut möglich. Zur quantitativen Abschätzung der Struktureffekte ist für das Redoxsystem 7/8/9 eine Geometrie-optimierte MNDO-Rechnung durchgeführt worden<sup>[32]</sup>, deren Ergebnisse in Tabelle 1 und Figur 2 dargestellt und mit Strukturparametern des beständigen Derivats 13 verglichen sind.



Man erkennt, daß der Ring in allen Energieminimums-Konformationen von 9 nur geringfügig von der ebenen Struktur abweicht.

Ein weiterer interessanter Aspekt des 1,4-Dihydropyrazins 9 ist seine Isosterie mit Benzol. In der HMO-Näherung<sup>[2]</sup>, d.h. planares Molekül mit cyclisch delokalisiertem  $\pi$ -System vorausgesetzt, läßt sich nicht nur 1, sondern

Tabelle 1. Berechnete (7, 8, 9) [30] und experimentelle (13) [31] Strukturen von Pyrazin-Derivaten: Im Redoxsystem 7/8/9 wird nach einer Geometrie-optimierten MNDO-Rechnung eine zunehmende Lokalisierung der CC-Doppelbindung beobachtet, entsprechend einer geringer werdenden aromatischen Delokalisierung. Während für 7 und 8 jeweils eine planare Struktur als energieärmste Konformation gefunden wird, erhält man für 9 zwei Minimums-Konformationen [32]. In Übereinstimmung mit Berechnungen an 1-substituierten 1,4-Cyclohexadienen [34] ist die diaxiale Anordnung der N-H-Bindungen keine Energieminimums-Konformation; dies beruht auf der Abstoßung zwischen den Ringwasserstoffatomen und dem jeweils größten Substituenten (hier: N-Elektronenpaar). Die Röntgen-Strukturanalyse [31] des 1,2,4,6-Tetraaryl-1,4-dihydropyrazins 13 zeigt die stärker ausgeprägte Bootkonformation und die axiale Abknickung als Folge sterischer Hinderung. Dadurch wird eine cyclische 8 $\pi$ -Elektronen-Konjugation unmöglich: Die Verbindung ist stabil [33]. (Atomabstände  $d_{\text{XY}}$  in pm;  $\theta$ : Torsionswinkel CCNC.)

Verb.	$d_{\text{CC}}$	$d_{\text{CN}}$	$d_{\text{NH}}$	$\theta$ [°]	Struktur
7	143	137	103	0	planar
8	139	139	101	0	planar
<i>e,a</i> -9	136	143	101	0.8	Fig. 2 Ⓐ
<i>e,e</i> -9	135	143	101	8.3	Fig. 2 Ⓑ
13	133	144 141	—	27.2 37.3	Fig. 2 Ⓒ

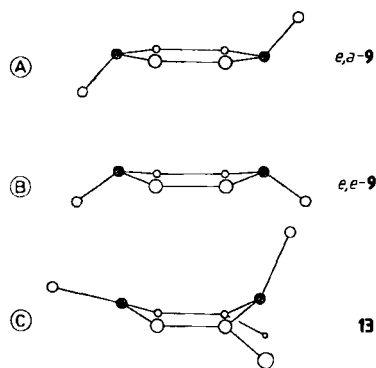
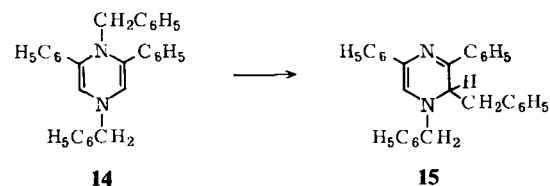


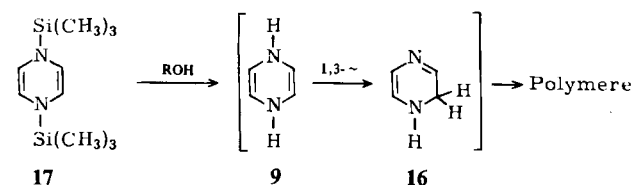
Fig. 2. Computer-Zeichnung der Konformationen von 1,4-Dihydropyrazinen *e,a*-9, *e,e*-9 und 13 (Tabelle 1) [32]. Stickstoffatome sind schraffiert dargestellt; der Übersichtlichkeit halber sind die C-Protonen weggelassen und die Substituenten in 13 [33] nur durch ein Kohlenstoffatom repräsentiert.

auch 9 mit dem Korrelationsdiagramm in Figur 1 beschreiben. Dazu ist lediglich das in Pyrazin 1 unterste unbesetzte Molekülorbital mit zwei Elektronen aufzufüllen und eine Korrektur des Coulomb-Integral-Parameters  $h_N$  vorzunehmen (Fig. 1). Bereits 1961 sagte *Streitwieser*<sup>[3]</sup> vorher, daß 9 ein besetztes antibindendes MO aufweisen sollte; die Verbindung müßte daher sehr elektronenreich sein und das Bestreben haben, zumindest ein Elektron wieder abzugeben. Hierin liegt zweifellos eine Ursache für die hohe Bildungstendenz und die ungewöhnliche Beständigkeit der Radikal-Zwischenstufen mit sieben  $\pi$ -Elektronen (vgl. Tabelle 2).

Versuche zur Herstellung von 1,4-Dihydropyrazin 9 in kondensierter Phase sind nicht erfolgreich gewesen. Bei der elektrolytischen Reduktion stark saurer wäßriger Pyrazinlösungen erhält man zwar 8, nicht jedoch 9, sondern die weiter protonierte und daher *nicht* mehr cyclisch konjugierte Verbindung 10, die unter Ringöffnung zerfällt<sup>[19]</sup>. Eine andere Reaktionsmöglichkeit für 9 besteht in der 1,3-Wasserstoffverschiebung, wie sie bei zahlreichen Derivaten, z. B. 14<sup>[22,36-39]</sup>, und auch beim verwandten 1*H*-Azepin 12<sup>[28]</sup> beobachtet wurde.

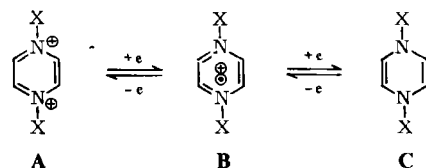


Unsubstituiertes 1,2-Dihydropyrazin 16 ist jedoch ebenso wenig bekannt wie das 1,4-Isomer 9<sup>[1]</sup>; so haben Versuche zur Hydrolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin 17 keine niedermolekularen Produkte ergeben<sup>[40,41]</sup>.



#### 4. Monomere *N*-Koordinationsverbindungen von Pyrazinen

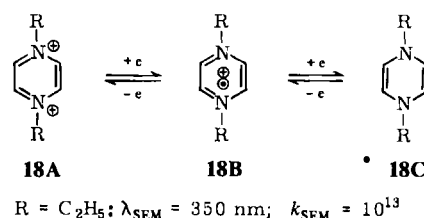
Pyrazin 1 und seine Reduktionsprodukte 2 und 3 koordinieren außer mit Protonen auch mit zahlreichen anderen organischen wie anorganischen Elektrophilen. Im folgenden wird der Einfluß der Elektrophile X auf die Eigenschaften der Komponenten im Redoxsystem (Schema 2) diskutiert. Einige charakterisierende NMR- und ESR-spektroskopische Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt (Abschnitt 4.2 bzw. 4.6).



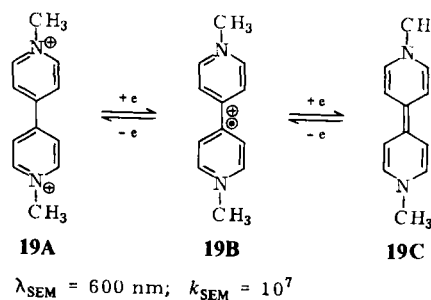
Schema 2. Das Pyrazindikation-1,4-Dihydropyrazin-Redoxsystem.

##### 4.1. Pyrazine nach Schema 2 mit X=R (R=Alkyl, Aryl)

Als Folge der geringen Basizität von Pyrazin ist mit konventionellen Alkylierungsmitteln nur eine Monoquaternisierung möglich; zur Diquaternisierung müssen Oxoniumsalze herangezogen werden<sup>[42]</sup>. Salze der Dikationen 18A lassen sich so zwar leicht herstellen und auch in einigen Lösungsmitteln spektroskopisch untersuchen (vgl. Tabelle 4), sind jedoch, selbst bei schonender Aufbewahrung, nicht lange beständig<sup>[16,42]</sup>; es treten Verfärbungen ein, die von der Bildung freier Radikale begleitet sind<sup>[16]</sup>. Löst man Salze von 18A in Alkoholen<sup>[42,43]</sup> oder in Wasser<sup>[16]</sup>, so erhält man beständige, konzentrierte Lösungen der Radikalzwischenstufe 18B; über den Mechanismus der Radikalbildung besteht noch keine Klarheit<sup>[42]</sup> (vgl. aber Schema 3).



Die ungewöhnliche Beständigkeit der Radikalkationen 18B erinnert an das Verhalten des Paraquat- oder Methylviologen-Radikalkations 19B<sup>[11,44]</sup> (siehe Abschnitt 6.2). Ein Vergleich der Redoxsysteme 18, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und 19 zeigt das höhere Oxidationspotential, die größere Bildungskonstante und die kürzerwellige Lichtabsorption der Pyrazinium-Radikalzwischenstufe<sup>[11,16]</sup>.



Die leichte Reduzierbarkeit des Dikations **18A** im Vergleich zur Neutralverbindung Pyrazin **1** läßt sich nach dem HMO-Modell mit der Vergrößerung des Coulomb-Integrals am Stickstoffatom in Beziehung setzen<sup>[2b]</sup>. Durch diese Parameter-Variation wird das LUMO energieärmer (Fig. 1) und somit eine Elektronenaufnahme des Systems erleichtert.

Die 1,4-Dihydropyrazin-Stufe **18C** konnte für C-unsubstituierte Systeme **18** nicht isoliert werden. Es gibt einige beständige, allerdings hochsubstituierte 1,4-Dialkyl- und 1,4-Diaryl-1,4-dihydropyrazine, deren Chemie Schmidt zusammenfassend beschrieben hat<sup>[23]</sup>. Alle diese Derivate weisen raumerfüllende Substituenten in 2,6-Stellung auf (13, 14). Tabelle 1 und Figur 2 lassen den Grund für die Beständigkeit dieser Moleküle erkennen: Sterische Abstoßung zwischen den vicinal angeordneten Substituenten in Position 1, 2 und 6 verhindert die Konjugation des freien Elektronenpaars an N-1 mit dem übrigen  $\pi$ -System und läßt die Möglichkeit einer antiaromatischen Destabilisierung mit entsprechenden chemischen (Tabelle 3) und spektroskopischen Folgeerscheinungen (vgl. Tabelle 4) nicht mehr zu. In allen anderen Fällen versucht das System, der ungünstigen 8  $\pi$ -Elektronen-Situation auszuweichen (Tabelle 3), zum Teil werden andere Isomere (1,2- und 2,5-Dihydropyrazine) gebildet<sup>[45]</sup>. Als Beispiele sind Synthesen von Radikalkationen des Typs **18B** angeführt.

Für das 1,4-Dialkyl- und 1,4-Diarylpyrazin-System **18** gilt daher, daß weder die oxidierte noch die reduzierte Form, sondern das paramagnetische Zwischenprodukt die beständigste Oxidationsstufe ist (Tabelle 2); weitere Beispiele aus Elektronenübertragungs-Reaktionen (vgl. Schema 3) bestätigen dies<sup>[46, 47]</sup>.

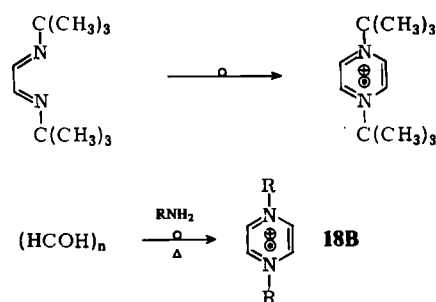


Tabelle 2. Molekül-Strategien zur Erreichung cyclischer 7  $\pi$ -Elektronen-Konfiguration in 1,4-Diazin-Radikalzwischenstufen.

- Elektronenanlagerung in der Gasphase [6] (positive Elektronenaffinität)
- Elektronenaufnahme in Lösung [7, 8, 19]
- (Photo-)Reduktion von Pyrazinium-Ionen [17, 18b] und Pyrazin-Dikationen [16, 42, 43]
- Reduktion durch SET-Reaktion [a] mit Alkyl- und Arylmethylverbindungen sowie mit Metallhydriden [62, 69–72]
- Reduktion durch Metallionen [136, 140]
- Oxidation von 1,4-Dihydropyrazinen durch  $O_2$  [22a, d, 35, 88]
- Oxidation und Dehydrierung von 1,2,3,4-Tetrahydropyrazinen [24c]
- Oxidation und Ringerweiterung [185]
- Ringschluß und SET-Reaktion [46, 47, 67]

[a] SET = Ein-Elektron-Übertragung (Single Electron Transfer).

#### 4.2. Pyrazine nach Schema 2 mit

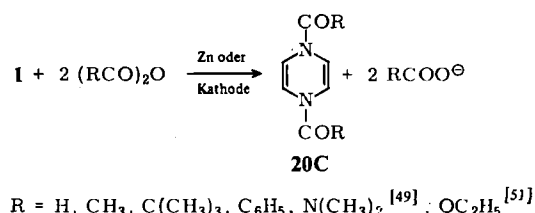
$X = COR$  ( $R = H$ , Alkyl, Aryl,  $OR'$ ,  $NR'_2$ )

N-Acylierung am Redoxsystem (Schema 2) stabilisiert die reduzierte Form **C** durch die  $\pi$ -Acceptorfunktion der

Tabelle 3. Molekül-Strategien zur Vermeidung der cyclischen 8  $\pi$ -Elektronen-Konfiguration in 1,4-Dihydro-1,4-diazinen.

- Reoxidation zum Pyrazin [21, 69]
- Ein-Elektron-Oxidation zum Radikalkation (vgl. Tabelle 2)
- Addition von Elektrophilen ( $H^+$ ,  $R^+$ ) an das Stickstoffatom [19, 181]
- Addition von  $H_2$  [21, 22d, 24a, 163],  $H_2O$  [53] oder RSH [22d] an eine Doppelbindung
- Retro-Diels-Alder-Reaktion [21]
- 1,3-Wasserstoffverschiebung [22b–c, 36–38]
- Bildung unerwarteter Isomere [35, 39, 45]
- Stabilisierung durch konformative Gegebenheiten [23, 35] sowie durch C-[88] oder N-Acceptorsubstituenten [24b, 48, 49, 51]

Carbonylgruppe; so sind mehrere N-acylierte 1,4-Dihydropyrazine bekannt<sup>[21, 48]</sup> (vgl. Abschnitt 7.3). Gottlieb und Pfeleiderer et al. konnten kürzlich die Stammverbindungen **20C** synthetisieren<sup>[49]</sup>.



Die Verbindungen **20C** weisen keine ungewöhnlichen Eigenschaften auf; sie sind farblos und luftbeständig und zeigen auch im  $^1H$ -NMR-Spektrum nicht den für ein cyclisch konjugiertes 4n  $\pi$ -System zu erwartenden paratropen<sup>[50]</sup> Charakter (Tabelle 4).

Tabelle 4. Chemische Verschiebung  $\delta$  der Ringprotonen in Pyrazinen und 1,4-Dihydropyrazinen. „Aromatische“ Pyrazin-Derivate mit 6  $\pi$ -Elektronen zeigen die erwartete Tieffeldverschiebung der äußeren Ringprotonen (diatropes [50] Verhalten). Die meisten 1,4-Dihydropyrazine sind durch sterische oder elektronische Modifizierungen stabilisiert und haben keinen paratropen [50] Charakter. Eine deutliche Hochfeldverschiebung wird jedoch für unsubstituierte N-Silyl-Derivate **17** (und **29**) festgestellt; Hier ist die cyclische 8  $\pi$ -Elektronen-Konjugation erkennbar [24].

Verbindung	Typ	Solvens	$\delta$	Lit.
<b>Pyrazine:</b>				
[1 ( $C_2H_5$ ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> 2 $BF_4^-$	<b>18A</b>	$CF_3COOH$	9.86	[42]
[1 ( $H$ ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> $SO_4^{2-}$	<b>7</b>	$H_2SO_4$	9.37	[13]
[1 ( $AlMe_2$ ) <sub>2</sub> ]	<b>26A</b>	$CDCl_3$	8.89	[69]
<b>1</b>		$CDCl_3$	8.63	[1]
<b>1,4-Dihydropyrazine:</b>				
[1 ( $COMe$ ) <sub>2</sub> ]	<b>20C</b>	$C_2D_2Cl_4$	6.19 [a]	[49]
[1 ( $CONMe_2$ ) <sub>2</sub> ]	<b>20C</b>	$CDCl_3$	5.86	[49]
<b>14</b>		$CDCl_3$	5.57	[22d]
[1 ( $PSMe_2$ ) <sub>2</sub> ]	<b>35</b>	$CDCl_3$	5.48	[69]
<b>34</b>		$CDCl_3$	5.46	[24a, c]
[1 ( $SiMe_3$ ) <sub>2</sub> ]	<b>17</b>	$CDCl_3$	4.64	[24, 77]

[a] Mittelwert für *cis/trans*-Isomere.

Elektrochemisch lassen sich auch Harnstoff-Derivate (1,4-Dihydro-1,4-pyrazindicarboxamide)<sup>[49]</sup> und Urethane (1,4-Dihydro-1,4-pyrazindicarbonsäureester)<sup>[51]</sup> herstellen.

#### 4.3. Pyrazine nach Schema 2 mit $X = SO_2R$ ( $R = Aryl$ )

Ältere Berichte<sup>[52]</sup> über ein 1,4-Bis(phenylsulfonyl)-1,4-dihydropyrazin **21C**,  $R = C_6H_5$ , sind durch neuere Arbeiten<sup>[53]</sup> widerlegt worden.



21C

#### 4.4.

**Sau**



ner

## 4.5

ger



der

ver



## hoc

Don  
K

be

#### 4.0

SD

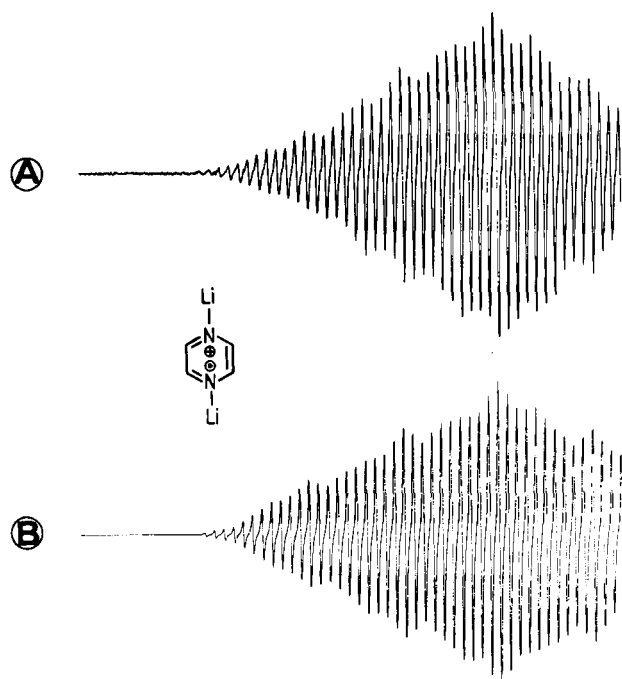
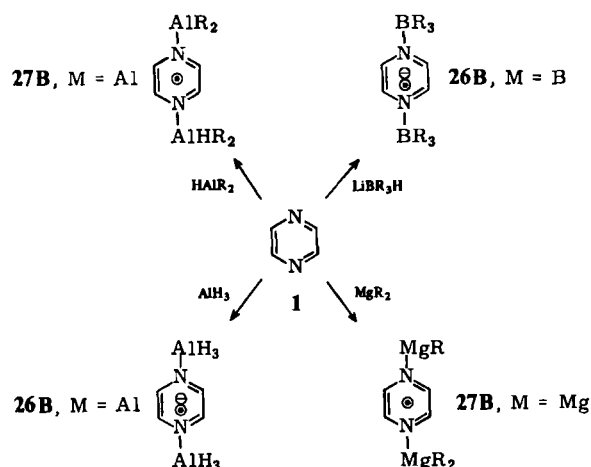


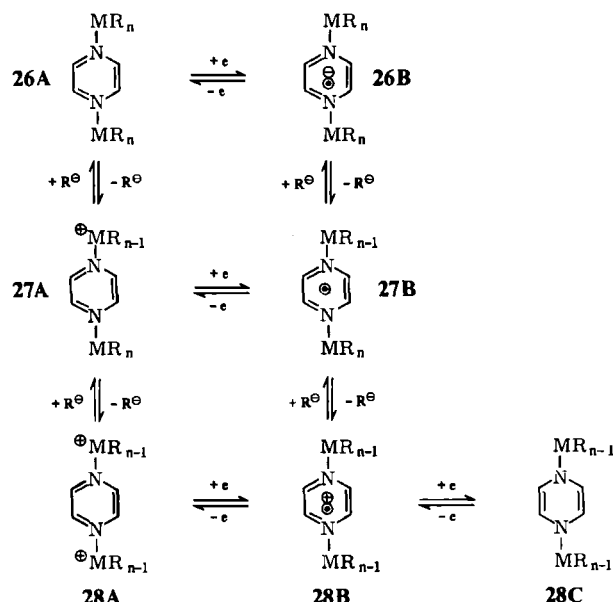
Fig. 3. Bei der Umsetzung von Pyrazin mit überschüssigem Phenyllithium in Tetrahydrofuran entsteht ein beständiges Radikal, dessen hochaufgelöstes ESR-Spektrum (Tiefenfeldbereich) in Ⓐ abgebildet ist. Die Computersimulation Ⓑ gelang mit den in Tabelle 5 angegebenen Kopplungskonstanten bei einer Linienbreite von 0.013 mT. Es handelt sich um das Tripelion [59, 62] [ $\text{Li}^\oplus$ ,  $1^\oplus$ ,  $\text{Li}^\oplus$ ] vom Typ **25B** (vgl. Schema 3).

der Ladungs-Transfer jedoch in einen vollständigen Elektronenaustausch über, und man beobachtet gemäß einem SET-Mechanismus (vgl. Schema 3) stabile Radikalkomplexe.



Die Zusammensetzung dieser Radikalkomplexe ist wegen der geringen Basizität auch des Pyrazin-Radikalanions **2**<sup>[62, 72]</sup> unterschiedlich: **2** kann mit zwei Molekülen (zu **26B**), zwei Kationen (zu **28B**) oder mit je einem Neutralmolekül und einem Kation (zu **27B**) koordinieren. Die Bildung von **27B** äußert sich durch sehr komplexe ESR-Spektren<sup>[69, 71]</sup> und intramolekulare Austauschvorgänge<sup>[70a]</sup>.

Bei SET-Reaktionen mit komplexen Verbindungen ( $\text{LiAlH}_4$ <sup>[62]</sup>,  $\text{LiBR}_3\text{H}$ <sup>[69]</sup>) stehen mehrere Wege offen, und man beobachtet – je nach Lage der Koordinationsgleichgewichte – unterschiedliche Radikale und deren Produkte. Diese Radikalprodukt-Selektivität<sup>[72]</sup> sollte auch Schlüsse



auf die Selektivität der zu diamagnetischen Verbindungen führenden „cage“-Reaktion (Schema 3) ermöglichen.

Organometallhalogenide wie etwa  $\text{R}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{R}_2\text{BCl}$  und  $\text{R}_2\text{AlCl}$  bilden ebenfalls Komplexe mit Pyrazin<sup>[69]</sup>, die Verbindungen entsprechen formal den Salzen der Dikationen **18A**. Durch Reduktion mit einem Alkalimetall kann im allgemeinen ein Halogenid-Ion entfernt werden, so daß ein positiv geladener Radikalkomplex **28B** übrig bleibt. Solche Spezies lassen sich auch durch Alkalimetall-Reduktion von Pyrazin/Organometall-Komplexen erzeugen<sup>[70, 73, 74]</sup>. Ursache dafür ist die elektrolytische Dissoziation der Alkylmetallverbindungen in koordinierenden Lösungsmitteln<sup>[75]</sup>:



Die Resultate der ESR-Untersuchungen an Radikalkomplexen **28B** (Tabelle 5) lassen sich wieder im HMO-Modell<sup>[2]</sup> durch Variation des Coulomb-Integrals  $a_N$  nachvollziehen<sup>[76]</sup>, die ESR-Kopplungskonstanten  $a_H$  und damit die Verteilung des ungepaarten Elektrons korrelieren mit den Quadraten der Hückel-Koeffizienten im einfach besetzten Molekülorbital  $B_{1u}$  (Fig. 4).

Tabelle 5. ESR-Kopplungskonstanten  $a_x$  [ $\mu\text{T}$ ] von Pyrazin- $\pi$ -Radikalanionen. Der Gang der Ringproton-Kopplungskonstanten  $a_H$  zeigt den Einfluß von Ladung, Polarisation (Fig. 4) und Delokalisation durch die  $N$ -koordinierten Spezies.

Verbindung	Typ	Solvens [a]	$a_{\text{H}}$	$a_{\text{N}}$	$a_{\text{X}}$ (X)	Lit.
$[\text{I}(\text{O})_2]^\ominus$	<b>23B</b>	DMF	137	949	—	[55]
$[\text{I}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]^\ominus$	<b>38B</b>	THF	254	823	286 ( $^{183}\text{W}$ )	[93]
$[\text{I}(\text{BEt}_3)_2]^\ominus$	<b>26B</b>	THF	255	802	255 ( $^{11}\text{B}$ )	[74]
$[\text{I}]^\ominus$	<b>2</b>	THF	264	718	—	[8]
$[\text{I}(\text{Li})_2]^\oplus$	<b>25B</b>	THF	273	685	70 ( $^7\text{Li}$ )	[62]
<b>28B</b>	<b>28B</b>	THF	285	677	37 ( $^{25}\text{Mg}$ )	[70]
$[\text{I}(\text{MgPh})_2]^\oplus$						
$[\text{I}(\text{AlH}_3)_2]^\ominus$	<b>26B</b>	THF	285	693	285 ( $^{27}\text{Al}$ ) 197 ( $^1\text{H}$ , Al) 540 ( $^1\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ) 23 ( $^1\text{H}$ , $\text{CH}_3$ )	[76]
$[\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^\oplus$	<b>18B</b>	$\text{H}_2\text{O}$	290	850	—	[16]
$[\text{I}(\text{SiR}_3)_2]^\oplus$	<b>32</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	313	664	279 ( $^{29}\text{Si}$ )	[87]
$[\text{I}(\text{H})_2]^\oplus$	<b>8</b>	THF	316	745	805 ( $^1\text{H}$ , N)	[18, 73]

[a] DMF = Dimethylformamid, THF = Tetrahydrofuran.

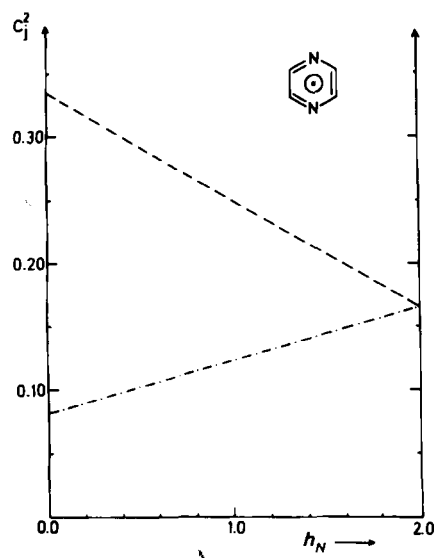
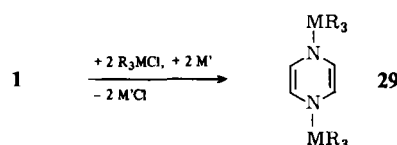


Fig. 4. Für planare  $\pi$ -Radikale besteht eine Proportionalität zwischen den ESR-Kopplungskonstanten der  $\alpha$ -C-Protonen und den Quadraten der Hückel-Koeffizienten des einfach besetzten Molekülorbitals [2c]. Im Fall des Pyrazin-B<sub>10</sub>-Orbitals (Fig. 1) sind die Koeffizientenquadrate in 1,4- (---) und 2,3,5,6-Position (- · - ·) linear abhängig vom Störparameter  $h_N$ ; es gilt  $c_N^2 = 1/3 - 1/12h_N$  und  $c_N^2 = 1/12 + 1/24h_N$  [63]. Mit wachsendem  $h_N$  (zunehmender N-„Elektronegativität“) sollte sich die Kopplungskonstante  $a_H$  erhöhen (vgl. Tabelle 5).

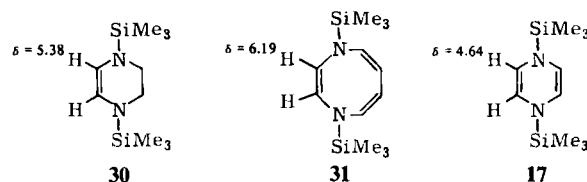
Bei den  $R_3SiCl$ - und  $R_3GeCl$ -Addukten von Pyrazin ist eine vollständige Enthaloxygenierung leicht möglich; man erhält die 1,4-Dihydropyrazine **29**<sup>[24,40,77]</sup> (Typ **28C**; **29**,  $MR_3 = SiMe_3 \equiv 17$ ).



$M' = Li, Na, K$   
 $MR_3 = Si(CH_3)_3 (\triangleq 17),$   
 $SiH(CH_3)_2, Si(tC_4H_9)(CH_3)_2, Si[Si(CH_3)_3]_3, Ge(CH_3)_3$

Die Verbindungen **29** sind zwar thermisch recht beständig, andere Eigenschaften wie etwa die Farbigkeit oder die leichte Entflammbarkeit an Luft deuten jedoch auf den für ein „echtes“ 1,4-Dihydropyrazin-System erwarteten antiaromatischen Charakter hin. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Silicium-Stickstoff-Bindung<sup>[78]</sup> läßt sich verstehen, daß **17** gegenüber einer 1,3-Silyl-Verschiebung  $Si-N \rightarrow Si-C$  beständiger ist als die NH- und NR-Derivate (Bindungsordnung  $Si-N > 1$ ) und daß das Molekül wegen der Winkelaufweitung am Stickstoffatom<sup>[78,79]</sup> eine beträchtliche Konjugation der olefinischen  $\pi$ -Elektronen mit den freien N-Elektronenpaaren aufweist. Die Verbindungen **29** sind daher ausgezeichnete Modelle<sup>[24,41]</sup> für das hypothetische planare 1,4-Dihydropyrazin **9**:

Der Vergleich mit einer nicht-konjugierten **30** und einer zehn  $\pi$ -Elektronen enthaltenden Referenzverbindung **31**<sup>[80]</sup> zeigt eine Hochfeldverschiebung der Ringprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der 8  $\pi$ -Elektronen-Verbindung **17**. Das bestätigt den „antiaromatischen“ Charakter des 1,4-Dihydropyrazin-Systems<sup>[5]</sup> (Schema 4).



Schema 4. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum manifestiert sich die cyclische Konjugation von  $\pi$ -Elektronen. Bei aromatischen Verbindungen mit  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen sind die Signale der äußeren Protonen zu tiefem Feld verschoben (diamagnetischer Ringstrom), im antiaromatischen Fall ( $4n$   $\pi$ -Elektronen) ist der umgekehrte Effekt, d. h. Hochfeldverschiebung, zu erwarten (Paratropie [50]). Verglichen mit der nicht-konjugierten Verbindung **30** zeigt das 10  $\pi$ -Elektronensystem **31** [80] eine Tieffeldverschiebung, die 8  $\pi$ -Elektronen-Verbindung **17** dagegen eine nahezu gleich große Hochfeldverschiebung der N,N'-Bis(trimethylsilyl)endiamin-Protonen [24c].

Mit einer ersten vertikalen Ionisierungsenergie von 6.16 eV<sup>[24]</sup> (adiabatisch: 5.7 eV) gehört **17** zu den elektronenreichsten Hauptgruppenelement-Verbindungen (Tabelle 6); das rote Trimethylgermyl-Analogon erreicht sogar  $IE_1^v = 5.87$  eV<sup>[24b]</sup> (zum Vergleich:  $IE_1(Na) = 5.1$  eV).

Tabelle 6. Erste vertikale Ionisierungsenergien  $IE_{1,2}$  [eV] elektronenreicher Hauptgruppenelement-Verbindungen.

Verbindung	Typ	$IE_1$ [eV]	$IE_2$ [eV]	Lit.
		6.83	8.69	[81]
		6.75	8.35	[82]
		6.19	8.32	[83]
		5.95	7.5	[84]
	<b>17, 29</b>	6.16	9.5	[24b]
	<b>29</b>	5.87	9.15	[24b]
	<b>68</b>	6.57	8.00	[85]
	<b>80</b>	6.50	8.35	[24c]

Auch die übrigen  $\pi$ -Ionisierungen lassen sich über *Koopmans* Theorem ausgezeichnet mit der nach Figur 1 erwarteten Orbitalreihenfolge korrelieren (Fig. 5).

In Einklang mit den spektroskopischen Eigenschaften ist die chemische Reaktivität, insbesondere die Oxidationsempfindlichkeit<sup>[40,77]</sup> der Verbindungen **29** ( $\triangleq$  **28C**). Führt man die Oxidation kontrolliert mit  $AlCl_3$  durch<sup>[86]</sup>, so erhält man aus **28C** die paramagnetische Zwischenstufe **28B**<sup>[87]</sup>. Das Radikal **32** entsteht auch bei der Reaktion des Tetrahydropyrazins **30** mit  $AlCl_3$  in Dichlormethan – ein



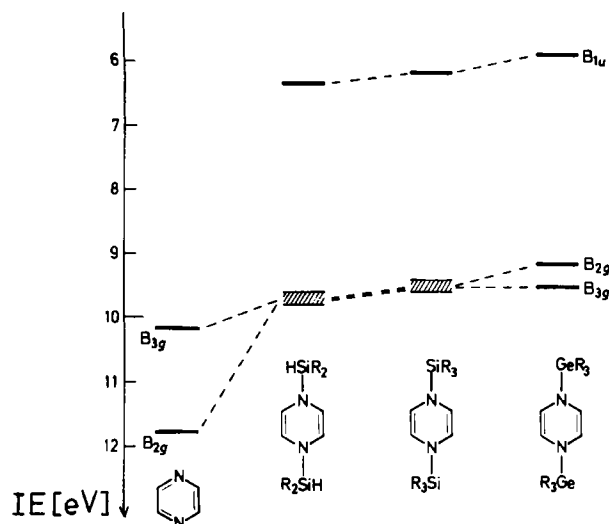
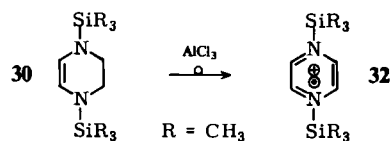


Fig. 5. Über Koopmans Theorem  $IE_n = -\epsilon_{\text{HCF}}$  lassen sich photoelektronenspektroskopisch ermittelte Ionisierungsenergien  $IE$  mit Orbitalenergien  $\epsilon$  (Fig. 1) korrelieren. Der Vergleich von  $\pi$ -Ionisierungen des Pyrazins 1 [9] und dreier 1,4-Dihydropyrazine [24b] zeigt: Eine dem  $B_{1u}$ -Orbital zugeordnete Ionisierung bleibt bei etwa 10 eV konstant (Knotenebene durch Position 1 und 4). Dagegen senkt Organometallsubstitution in 1,4-Stellung die Ionisierungsenergien der  $\pi$ -Molekülorbitale mit großen Hückel-Koeffizienten  $c_N$ , wovon nicht nur das bindende  $B_{2g}$ -Orbital, sondern auch das in den 1,4-Dihydropyrazinen besetzte antibindende  $B_{1u}$ -Orbital betroffen ist. In der Reihenfolge der  $N$ -Substituenten  $\text{HSiR}_2$ ,  $\text{SiR}_3$ ,  $\text{GeR}_3$  tritt eine gleichsinnige Verringerung der entsprechenden Ionisierungsenergien auf, da es sich hierbei um Orbitale des Typs  $\pi_s$  bzw.  $\pi_p$  mit vergleichbaren Hückel-Koeffizienten handelt [2].

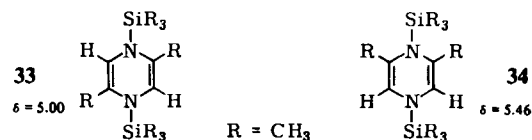
weiteres Beispiel für die hohe Bildungstendenz der 7  $\pi$ -Elektronen-Zwischenstufe (Tabelle 2).



Die thermische Beständigkeit  $N$ -silylierter 1,4-Dihydropyrazine ermöglicht ein eingehendes Studium von Substituenteneffekten. Als zunächst überraschendes Ergebnis von NMR-, UV- und PE-spektroskopischen Untersuchungen wurde gefunden<sup>[24]</sup>, daß die Verbindungen mit zunehmender  $C$ -Methylsubstitution *weniger* elektronenreich werden; dies ist entgegengesetzt zum „normalen“ (+I)-Substituenteneffekt einer Alkylgruppe<sup>[86]</sup>. Die Resultate lassen sich jedoch im Lichte der Konformationsdiskussion für 1,4-Dihydropyrazine interpretieren<sup>[24]</sup> (Tabelle 1 und Fig. 2):

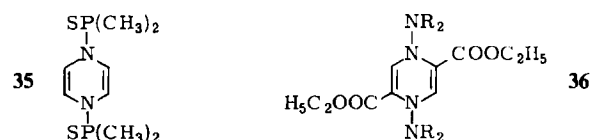
Zunehmende  $C$ -Methylierung führt zu wachsender sterischer Wechselwirkung mit den raumerfüllenden  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gruppen und damit zur stärkeren Abweichung von der ebenen Konformation des Ringes und der  $N$ -Substituenten. Diese Beeinträchtigung der cyclischen 8  $\pi$ -Elektronenkonjugation überkompensiert selbst den Donor-Effekt der Methylgruppen. In Einklang mit diesem Modell und mit Figur 2 ist die Beobachtung<sup>[24]</sup>, daß bei den Dimethyl-Derivaten von 17 der geringste Effekt beim 2,5-Isomer 33 (keine vicinale Substituentenanordnung), die stärkste Beeinträchtigung jedoch beim 2,6-Isomer 34 auftritt.

Offenbar zeichnen sich 1,4-Dihydro-1,4-diazine durch eine erhebliche konformative Flexibilität aus; die Ursache dafür ist die ungünstige 8  $\pi$ -Elektronen-Situation. In Ab-



schnitt 6.1 bzw. 7.1 wird gezeigt, welche Auswirkungen diese Flexibilität für die strukturelle Vielfalt bei reduzierten Phenazinen bzw. für das Redoxverhalten von Flavoenzymen hat.

Mit den Organoelement-substituierten 1,4-Dihydropyrazinen 29 sind die Derivate 35<sup>[69]</sup> und 36<sup>[88]</sup> verwandt. Wäh-

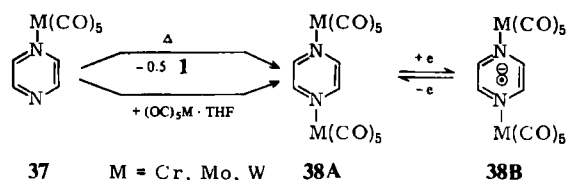


rend die Beständigkeit von 35 auf der  $\pi$ -Acceptorwirkung der Thiophosphinoylgruppe<sup>[89]</sup> beruht, wird 36 durch die Ester-Substituenten am Heterocyclus stabilisiert. Verbindung 36 wird, wie auch viele andere 1,4-Dihydro-1,4-diazine (Tabelle 2), schon durch Luftsauerstoff zum Radikal-kation oxidiert<sup>[88]</sup>.

#### 4.7. Pyrazine nach Schema 2 mit

$\text{X} = {}^{\ominus}\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

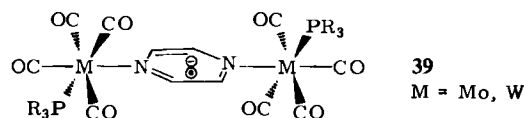
Bis(pentacarbonylmetall)-Komplexe 38A entstehen aus den einkernigen Derivaten 37 durch thermische Festkörperreaktion<sup>[90]</sup> oder durch Umsetzung mit  $\text{THF} \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ <sup>[91]</sup>.



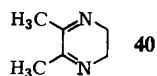
Die Verbindungen 38A sind farbig und weisen, wie am Beispiel des Wolfram-Komplexes gezeigt werden konnte<sup>[92]</sup>, zwei durch Resonanz-Raman-Untersuchungen unterscheidbare Charge-Transfer-Banden zwischen 450 und 600 nm auf. *Beide* Elektronenübergänge erfolgen von besetzten metallzentrierten Orbitalen in das unterste unbesetzte Molekülorbital  $B_{1u}$  des Pyrazins (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT)<sup>[92]</sup>.

Die Einlagerung eines zusätzlichen Elektrons in 38A verläuft reversibel bei Reduktionspotentialen, die durch die Koordination stark erhöht sind<sup>[91]</sup>. Beständige Radikalanionen 38B ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) sind jedoch erst durch in-situ-Komplexierung erhalten worden<sup>[93]</sup>. Die ESR-Daten (vgl. Tabelle 5) bestätigen den überwiegenden Ligand-Charakter des in 38B einfach besetzten Molekülorbitals. Beständigkeit und Spinverteilung der Radikale 18B und 38B sind in Einklang mit dem Hoffmannschen Konzept der Isobal-Analogie von  $\text{R}^{\oplus}$  und  $\text{M}(\text{CO})_5$ <sup>[94]</sup>.

An den Radikalkomplexen 38B lassen sich Substitutionsreaktionen vornehmen: Mit Phosphanen erhält man z. B. Bis[tetracarbonyl(phosphan)metall]-Komplexe 39<sup>[69]</sup>.

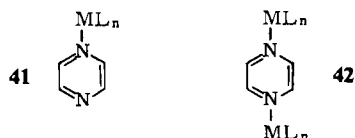


Außer Pyrazin<sup>[90, 91, 95–99]</sup> eignen sich auch 2,3-Dihydropyrazine wie **40** wegen ihrer 1,4-Diazabutadien-Struktur<sup>[100]</sup> als Komplexligenanden für Carbonylmetall-Spezies<sup>[101]</sup>, die Koordinationsverhältnisse sind hier jedoch weniger übersichtlich<sup>[101]</sup>.



#### 4.8. Pyrazine nach Schema 2 mit X = ML<sub>n</sub> (M = Nebengruppenmetall, L = Ligand)

Pyrazin bildet zahlreiche monomere 1:1- **41** und 1:2-Komplexe **42** mit Übergangsmetall-Verbindungen.



Als Koordinationspartner eignen sich sowohl anorganische Ionen und Moleküle, z. B. Ni<sup>2+</sup>(aq)<sup>[102]</sup>, [IrCl<sub>3</sub>]<sup>n</sup><sup>[103]</sup>, Re<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub><sup>[104]</sup> oder OsO<sub>4</sub><sup>[105]</sup>, als auch koordinativ ungesättigte Ligandmetall-Fragmente: Fe(CO)<sub>4</sub><sup>[97]</sup>, Rh(CO)<sub>2</sub>Cl<sup>[98]</sup>, [Rh(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sup>+</sup><sup>[99]</sup>, ZrR<sub>4</sub><sup>[106]</sup>, Yb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, U(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[107]</sup> und Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub><sup>[108]</sup>. Viele der so erhaltenen Komplexe ähneln – bis auf die Auswirkungen unterschiedlicher Basizität<sup>[97, 99, 104]</sup> – den entsprechenden Pyridin-Komplexen. Es gibt jedoch Gründe für ein spezielles Interesse an solchen Koordinationsverbindungen: Elektronenreiche d<sup>6</sup>-Ligandmetall-Fragmente wie etwa L<sub>n</sub>Fe<sup>II</sup> oder L<sub>n</sub>Ru<sup>II</sup> können mit dem π-System des elektronenarmen Pyrazins in Charge-Transfer-Wechselwirkung treten, die sich unter anderem durch intensive MLCT-Banden im sichtbaren Bereich äußert.

Bei zweikernigen Komplexen wird eine Wechselwirkung zwischen den beiden koordinierten Ligandmetall-Fragmenten möglich. Für μ-Pyrazin-Komplexe beträgt der Abstand zwischen zwei koordinierten Metallatomen ca. 600–800 pm; ob, in welchem Ausmaß und auf welche Weise eine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden koordinierten Spezies über den Pyrazinring hinweg zustandekommt, interessiert insbesondere im Hinblick auf den Elektron-Transfer in biologischen Systemen<sup>[109]</sup>. Im Pyrazin bieten sich sowohl das π-System mit dem niedrig liegenden LUMO (Fig. 1) als auch das σ-System unter Einbeziehung der beiden N-Elektronenpaare<sup>[110]</sup> für eine Vermittlung an; theoretische Untersuchungen lassen vermuten<sup>[111]</sup>, daß in Pyrazin *beide* Übertragungsmechanismen eine Rolle spielen können.

**1:1-Komplexe:** Ähnlich wie die Pentacarbonylmetall-Fragmente M(CO)<sub>5</sub><sup>[112]</sup> sind die low-spin-d<sup>6</sup>-Spezies des zweiwertigen Eisens<sup>[113–115]</sup>, Rutheniums<sup>[116]</sup> und Osmiums<sup>[117]</sup> zur Rückbindung in das LUMO des Pyrazins fähig. Dies äußert sich in intensiven MLCT-Banden im sichtbaren Bereich des Spektrums<sup>[113–117]</sup>, in daraus folgenden

photochemischen Reaktionen<sup>[118]</sup>, in einer Verkürzung des Metall-Pyrazin-Abstandes<sup>[119]</sup> und durch drastische Erhöhung der Basizität des zweiten Stickstoffatoms im Pyrazin (Tabelle 7). Zweikernige Komplexe **42** bilden sich in solchen Fällen ohne Schwierigkeit<sup>[120, 121]</sup>.

Tabelle 7. Säurekonstanten pK<sub>a</sub> von Pyrazin und Pyrazinium-Ionen. Koordinierte (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Ru<sup>II</sup>- und (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Os<sup>II</sup>-Fragmente sind zur π-Rückbindung in das unterste unbesetzte Ligandenorbital befähigt und bewirken dadurch eine außerordentliche Basizitätserhöhung am gegenüberliegenden freien Stickstoffatom.

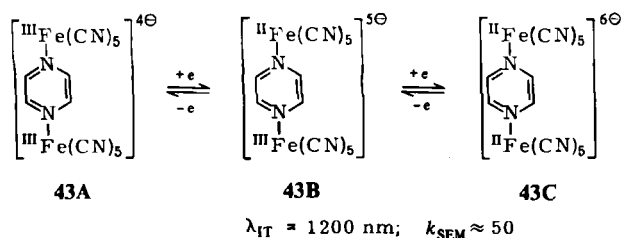
Verbindung (konjugierte Base)	Typ	pK <sub>a</sub>	Lit.
	<b>4</b>	–6	[14]
(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Ru <sup>II</sup> –	<b>41</b>	–0.8	[116]
	<b>1</b>	+0.6	[14]
(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Ru <sup>II</sup> –	<b>41</b>	+2.5	[116]
(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Os <sup>II</sup> –	<b>41</b>	+7.4	[117]

**1:2-Komplexe:** Ist nicht wie in Abschnitt 4.1 bis 4.7 das Pyrazin, sondern sind die N-koordinierten Ionen die redoxaktiven oder Spin-tragenden Spezies, so treten bei zweikernigen Komplexen neue Phänomene auf:

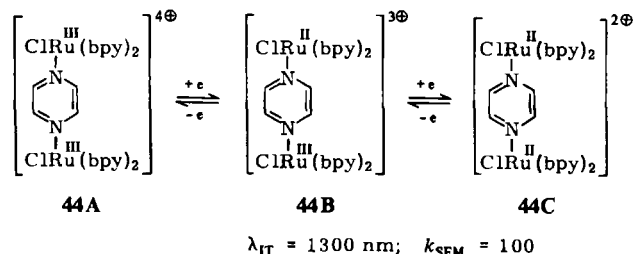
- Die Elektrochemie dieser Komplexe ist meistens durch mehrere reversible Redoxstufen gekennzeichnet, wobei zunächst die koordinierten Metallionen Elektronen aufnehmen oder abgeben<sup>[122]</sup>.
- Besonderes Interesse finden gemischt-wertige Verbindungen, die das gleiche Ligandmetallfragment in zumindest formal verschiedenen Oxidationsstufen enthalten. Der Grundzustand solcher Systeme kann unsymmetrisch (lokalisierte Valenzen) oder symmetrisch sein (delokalisierte Valenzen)<sup>[123]</sup>.
- Sind zwei unterschiedliche Metallionen an einem Pyrazinmolekül koordiniert, so stehen vor allem der Mechanismus und die Geschwindigkeit eines etwaigen Elektron-Transfers über das Pyrazin im Vordergrund („inner-sphere electron transfer“)<sup>[124]</sup>.
- Die Koordination zweier paramagnetischer Ionen kann zu einer Molekül-vermittelten magnetischen Austausch-Wechselwirkung („superexchange“) zwischen beiden Zentren führen; die Spins können im Sinne einer ferromagnetischen oder einer antiferromagnetischen Wechselwirkung koppeln<sup>[125]</sup>.

Zu a): Die Koordination zweier redoxaktiver Ligandmetallfragmente an Pyrazin ermöglicht mehrstufige Redoxreaktionen des zweikernigen Komplexes. Bei geringer Wechselwirkung der koordinierten Ionen liegen beide Potentiale nahe beieinander<sup>[122]</sup>. Die Systeme **43** und **44** sind Beispiele für solche Komplexe<sup>[121, 126]</sup>.

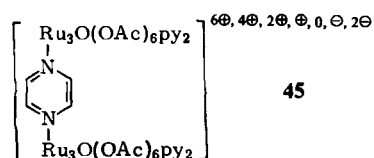
Aus den beiden Potentialen für ein zweistufiges System läßt sich wieder eine Stabilitätskonstante k<sub>SEM</sub> der Zwischenstufe berechnen; die gemischt-wertigen Ionen **43B**



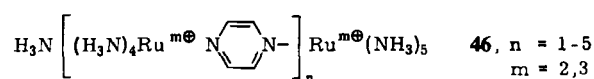
und **44B** sind somit etwa gegenüber Disproportionierung relativ beständig. (IT = Intervalenz-Transfer.)



Bei einer Koordination von elektronenspeichernden<sup>[127a]</sup> Clusterverbindungen<sup>[127b]</sup> (**45**) oder nach konsequenter Fortsetzung des Brückenkonstruktionsprinzips mit  $\mu$ -Pyra-

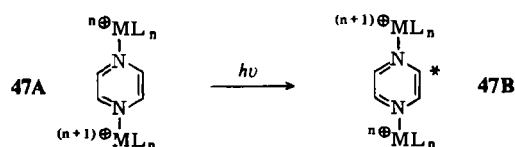


zin (**46**)<sup>[128]</sup> steigt die Zahl der erreichbaren separaten Oxidationszustände weiter an. Solche Verbindungen sind interessante Zwischenstufen auf dem Weg zu Koordinationspolymeren (Abschnitt 5); die Häufung diskreter Energieniveaus markiert den Beginn eines Energiebänder-Verhaltens<sup>[127b]</sup>.



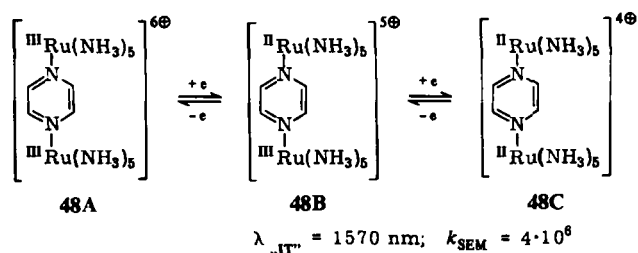
Zu b): Entsprechend der Klassifikation von *Robin* und *Day*<sup>[123]</sup> können gemischt-wertige Verbindungen des Typs **43B** oder **44B** als lokalisierte, unsymmetrische oder als delokalisierte, symmetrische Spezies vorliegen. Im ersten Fall – bei nur schwacher Wechselwirkung zwischen den koordinierten Ionen unterschiedlicher Valenz – ist im Elektronenspektrum eine langwellige Absorption zu erwarten, die dem IT- oder MMCT-Prozeß zuzuordnen ist (vgl. Fig. 6) (MMCT = Metal-to-Metal-Charge-Transfer).

Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips verläuft der Elektronenübergang von **47A** nach **47B** wesentlich rascher als die Geometrieänderung durch die Kernbewegung; bei nur geringen Unterschieden in der Koordinationsgeometrie



trie (z. B.  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  oder  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ <sup>[119]</sup>) sind die für diesen Prozeß erforderlichen Energiebeträge  $E_0$  (Fig. 6) sehr klein, und die entsprechenden Absorptionen finden sich häufig erst im nahen Infrarot<sup>[129]</sup>.

Die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen Elektron-Transfers wurde für **44B** zu ca.  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  berechnet<sup>[130]</sup>.



Für den mit **44B** verwandten „Creutz-Taube“-Komplex **48B**<sup>[120]</sup> wurde ursprünglich ebenfalls eine lokalisierte Struktur angenommen. Einige Daten, wie etwa die hohe Bildungskonstante sowie Lage und Halbwertsbreite der langwelligen Absorptionsbande<sup>[131]</sup>, ließen sich allerdings nicht mit dieser Beschreibung in Einklang bringen. Die lange währende, kontroverse Diskussion<sup>[132]</sup> um die Natur dieses Ions scheint inzwischen durch neuere theoretische<sup>[133]</sup> und experimentelle Ergebnisse geklärt zu sein<sup>[119]</sup>: Bei **48B** handelt es sich um einen Grenzfall mit einer sehr kleinen Delokalisationsbarriere zwischen den lokalisierten Formen (Fig. 6). Die IR-Absorption wäre dann einem „normalen“  ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{2u}$ -Übergang zuzuordnen<sup>[134]</sup>. Die Höhe der Delokalisationsbarriere  $E_t$  hängt sowohl vom Abstand der Metallionen<sup>[135]</sup> als auch vom Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Ligandmetall-Fragmenten und dem Brückenliganden Pyrazin ab („Resonanzenergie“  $E_r$ , Fig. 6)<sup>[119]</sup>. Während die Pentaam-

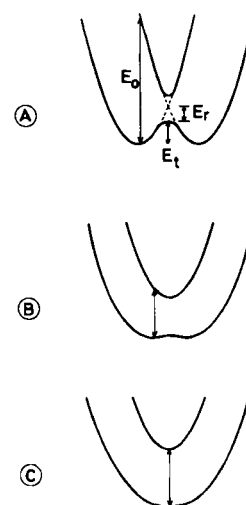
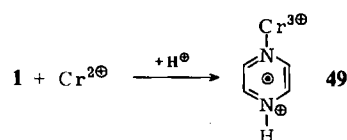


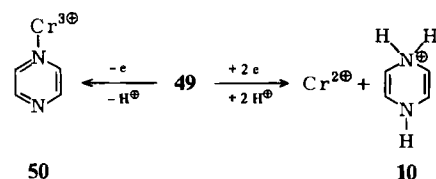
Fig. 6. Thermischer und lichtinduzierter intramolekularer Elektron-Transfer in einem gemischt-wertigen Zweikern-Komplex lassen sich anhand von Potentialkurven gegenüber einer Konfigurationskoordinate erläutern. (A) Bei lokalisierten Valenzen mit nur geringer Austausch-Wechselwirkung über den Brückenliganden besteht eine thermisch überwindbare Energiebarriere  $E_t$  zwischen den beiden äquivalenten Zuständen. Die „Resonanzenergie“  $E_r$  ist ein Maß für die Ligand-vermittelte Austauschwechselwirkung. Der optische Übergang ( $E_0$ ) entspricht einem IT- oder MMCT-Prozeß (vgl. **47A** → **47B**). (B) Wachsende Wechselwirkung der lokalisierten Valenzen über den Brückenliganden führt zur Vergrößerung der Resonanzenergie und zur Verringerung der thermischen Barriere, bis im Fall (C) eine symmetrische Spezies mit „delocalisierter Valenz“ vorliegt [119, 123, 129].

minruthenium-Fragmente in **48B** eine recht beträchtliche Wechselwirkung durch das Elektronensystem des Pyrazins erfahren, ist diese Wechselwirkung beim verwandten gemischt-wertigen Komplex **44B** deutlich geringer. Offenbar konkurriert hier das Pyrazin mit dem ebenfalls leicht reduzierbaren<sup>[7]</sup> 2,2'-Bipyridyl um die für eine  $\pi$ -Rückbindung zur Verfügung stehende Ladung am Metall – auch dies eine Bestätigung für die Bedeutung niedrig liegender  $\pi^*$ -Molekülorbitale beim intramolekularen Elektron-Transfer<sup>[120]</sup>.

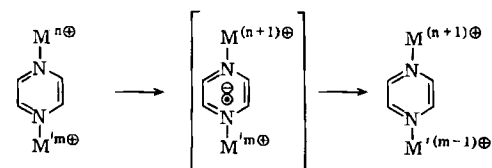
Zu c): Das niedrig liegende LUMO von Pyrazin bietet sich nicht nur für Charge-Transfer-Wechselwirkungen, sondern auch für Untersuchungen zum vollständigen Elektronenaustausch im Grundzustand an. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Reaktion von **1** mit  $\text{Cr}^{2+}$  zu **49**, die zur Koordination des Metalls, zum Elektron-Transfer auf den Liganden Pyrazin und zur zusätzlichen Anlagerung eines Protons an das Pyrazin führt<sup>[136]</sup>.



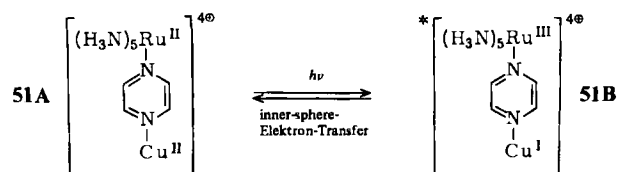
Aufschlußreich ist auch die Elektrochemie des Komplexes **49**<sup>[137]</sup>, die zwei vertraute Aspekte des Pyrazin-Systems widerspiegelt: die Stabilität des Kations **10** (d. h. die Instabilität des 1,4-Dihydropyrazins **9**) und die geringe Basizität der oxidierten Verbindung **1** (Abschnitt 3).



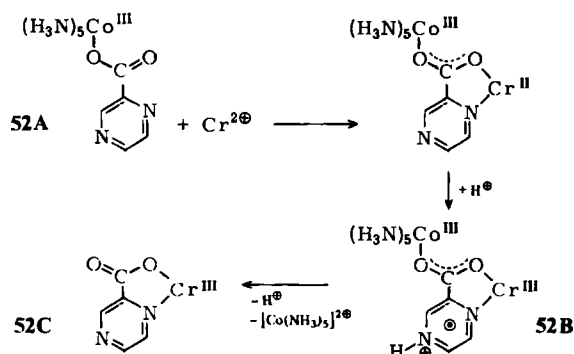
Die Koordination zweier verschiedener redoxaktiver Metallionen am Pyrazin ermöglicht insbesondere kinetische Untersuchungen zum Ligand-vermittelten (inner-sphere) Elektron-Transfer zwischen den Metallzentren<sup>[124]</sup>. Beim Radikalen-Mechanismus dieses Elektron-Transfers hat der Brückenligand – ein Ion oder Molekül – für eine gewisse Zeit das zu übertragende Elektron aufzunehmen<sup>[138]</sup>; offensichtlich eignet sich das Pyrazin-Molekül für eine solche Funktion.



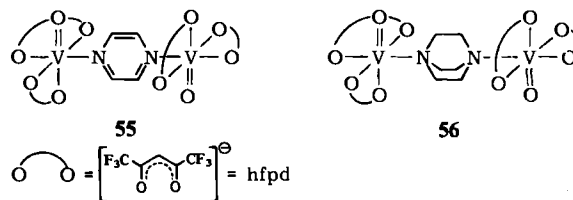
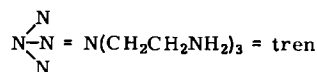
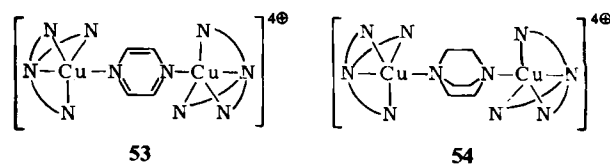
Zwei instructive Beispiele für die Verwendung des Pyrazin-Systems bieten die Komplexe **51A** und **52A**. Der Komplex **51A** zeigt die für  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe typische MLCT-Bande im Sichtbaren. Induziert man durch Blitz-Photolyse den Elektron-Transfer zu **51B**, so bleicht diese Absorptionsbande aus („Elektron-Transfer-Photochromie“); die Kinetik der Regeneration von **51A** läßt auf eine unimolekulare Elektron-Transfer-Relaxation schließen<sup>[139]</sup>.



Bei der Reduktion des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Pyrazincarboxylat-Komplexes **52A** durch  $\text{Cr}^{2+}$  wird ein inner-sphere-Radikalenmechanismus vermutet. Kinetische Messungen und pulsradiolytische Untersuchungen haben die Existenz der postulierten Zwischenstufe **52B** (vgl. **49**) bestätigt<sup>[140]</sup>.



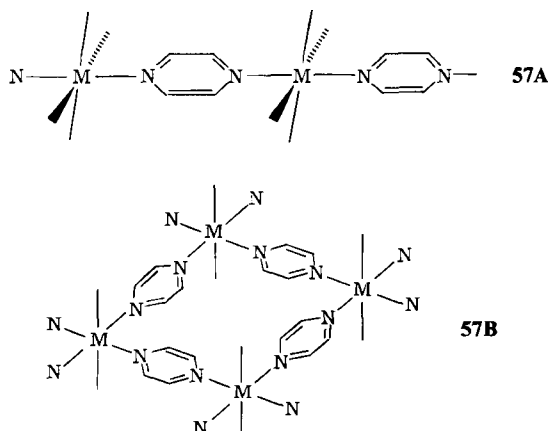
Zu d): Magnetische Wechselwirkungen zwischen koordinierten Metallionen sind bei monomeren Pyrazin-Komplexen nicht häufig beobachtet worden<sup>[134]</sup>. Untersuchungen an den Komplexen **53–56**<sup>[141]</sup> lassen jedoch einige Schlüsse auf den Mechanismus dieser Austausch-Wechselwirkung zu.



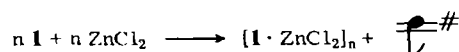
Während für Pyrazin sowohl ein  $\pi$ - als auch ein  $\sigma$ -Mechanismus diskutiert werden<sup>[111]</sup>, ist bei dem ebenfalls difunktionellen Liganden 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) nur ein  $\sigma$ -System verfügbar<sup>[110]</sup>. Bei den  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen **53** und **54** und auch bei den  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Verbindungen **55** und **56** tritt lediglich mit Pyrazin als Brückenligand eine antiferromagnetische Spin-Spin-Wechselwirkung auf<sup>[141]</sup> (vgl. Tabelle 8). Diese Befunde weisen auf die notwendige Beteiligung des Pyrazin- $\pi$ -Systems am Zustandekommen der magnetischen Wechselwirkung hin; im folgenden werden solche Vermutungen durch den Vergleich mit polymeren  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Pyrazin-Komplexen erhärtet.

## 5. Polymere Koordinationsverbindungen mit Pyrazinen

Die Serie der Verbindungen **46** zeigt, wie mit dem Brückenliganden  $\mu$ -Pyrazin auch oligomere und polymere Koordinationsverbindungen herstellbar sind: Es bedarf hierzu polyfunktioneller Metall-Koordinationspartner. Solche Komplexe sind seit langem bekannt<sup>[142]</sup>, sie können je nach den Koordinationsverhältnissen am Metall als Ketten- **57A** oder Schichtenpolymere **57B** vorliegen.



Als mehrfach koordinativ ungesättigte Partner eignen sich vor allem Metallsalze<sup>[142–144]</sup>, aber auch Dimere mit Metall-Metall-Vierfachbindung<sup>[145]</sup> und Metalloporphyrine<sup>[146]</sup>. Die Bildung des polymeren Addukts von **1** mit  $\text{ZnCl}_2$  ist von einer Geräusch-Emission begleitet<sup>[144]</sup>.



Bei polymeren Komplexen mit anisotropem Aufbau wie **57A** und **57B** sind die elektrischen<sup>[147]</sup> und magnetischen<sup>[148]</sup> Eigenschaften von Interesse; im folgenden werden zunächst die magnetischen Austauschphänomene bei  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\mu\text{-Pyrazin}$ -Komplexen vorgestellt (Tabelle 8).

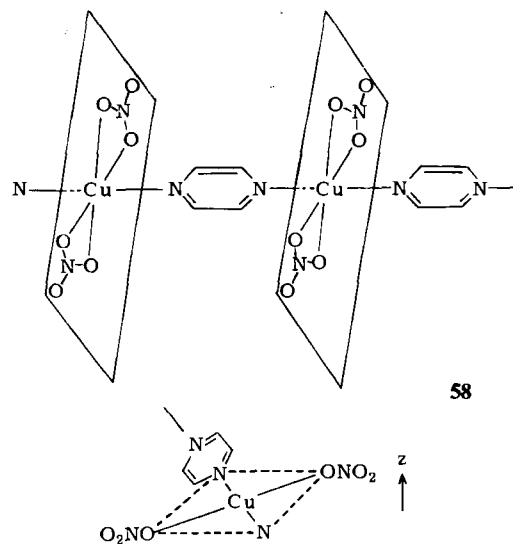
Tabelle 8. Magnetische Austauschparameter  $J$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] Pyrazin-verbrückter  $\text{V}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe niedriger Dimensionalität. Positives bzw. negatives Vorzeichen zeigen ferro- bzw. antiferromagnetisches Austauschverhalten an.

Komplex	Dimensionalität	$J$	Lit.
<b>55</b>	„Dimer“	– 19	[141]
<b>53</b>	„Dimer“	– 3.2	[141]
<b>58</b>	1 D	– 3.7	[151]
<b>60</b>	2 D	– 5.3	[153]
<b>61</b>	1 D	– 0.1 [a]	[154]
<b>62</b>	1 D	+ 1.3	[156]

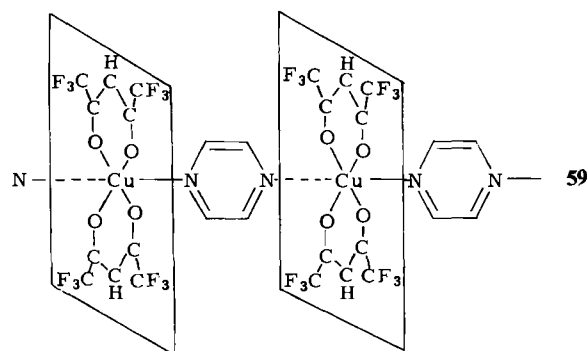
[a] Inter-Dimer-Austausch.

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \mathbf{1}]_n$  **58** ist von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht worden<sup>[149–151]</sup>, es handelt sich hier um ein lineares Koordinationspolymer, bei dem sich die Nitrat-Ionen in einer senkrecht zur Cu-Pyrazin-Kette angeordneten Ebene befinden<sup>[150]</sup>. Die Substanz verhält sich als eindimensionaler Heisenberg-Antiferromagnet (Tabelle 8). *Richardson* und *Hatfield*<sup>[151]</sup> haben in einer eleganten Studie mit mehreren Pyrazin-Derivaten zeigen können, daß die

Variation der antiferromagnetischen Kopplung weder mit der  $\sigma$ -Basizität noch mit sterischen Gegebenheiten, sondern mit der Energie des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs in den Komplexen korreliert. Dieses Ergebnis weist schon auf einen das Pyrazin- $\pi$ -System einschließenden Austausch-Mechanismus hin; interessanterweise wird dies auch durch die Struktur des Komplexes **58** bestätigt, in welchem die  $\text{CuN}_2\text{O}_6$ -Einheit einen Winkel von  $\gamma = 48^\circ$  mit der Pyrazin-Ebene bildet und so eine ausreichende Überlappung zwischen dem Spin-tragenden  $d_{z^2}$ -Metallorbital und dem  $\pi$ -System des Liganden ermöglicht<sup>[150, 151]</sup>.

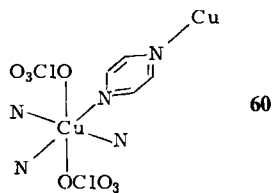


In  $[\text{Cu}(\text{hfpd})_2 \cdot \mathbf{1}]_n$  **59** mit zwei zweizähligen Hexafluor-pentandionat-Liganden hfpd ist aufgrund der Koordinationsgeometrie am Metall eine Überlappung des Spin-tragenden Orbitals mit dem Pyrazin- $\pi$ -System nicht möglich, entsprechend wird *keine* magnetische Austausch-Wechselwirkung beobachtet<sup>[152]</sup>.

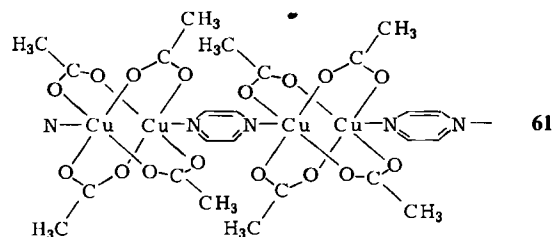


Die Verwendung der sehr schwachen Base  $\text{ClO}_4^-$  als Anion für  $\text{Cu}^{\text{II}}$  läßt in  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\mathbf{1})_2]_n$  **60** vier Koordinationsstellen für Pyrazin-Moleküle offen, so daß sich ein zweidimensionales Schichtenpolymer vom Typ **57B** bilden kann. In **60** beträgt der Winkel zwischen der Schichtebene und der Ebene der Pyrazin-Moleküle  $66^\circ$ , wodurch eine Wechselwirkung der Spin-tragenden  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Orbitale mit dem Pyrazin- $\pi$ -System möglich wird; entsprechend beobachtet man zweidimensionales, antiferromagnetisches Austauschverhalten<sup>[153]</sup> (Tabelle 8).

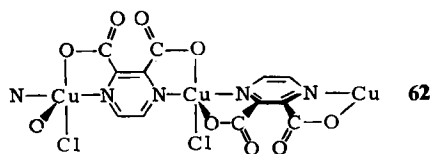
In  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \mathbf{1}]_n$  **61** sind zwei magnetische Austausch-Wechselwirkungen möglich; die „direkte“ Wechselwir-



kung zwischen benachbarten Kupferatomen im Dimer  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$  und der Inter-Dimer-Austausch über die Pyrazin-Brücken. ESR-Linienbreiten-Untersuchungen haben Hinweise auch für den letzteren Prozeß gegeben<sup>[154]</sup> (Tabelle 8).

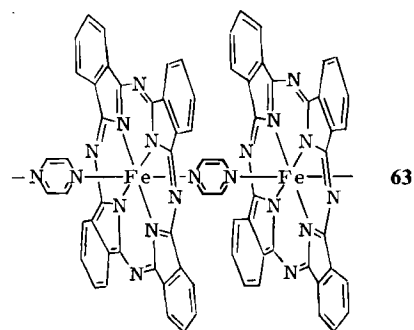


Pyrazincarboxylate sind als anionische, zweizählige Brückenliganden gute Komplexbildner<sup>[155]</sup>. Die Umsetzung von  $\text{CuCl}_2$  mit 2,3-Pyrazindicarbonsäure ( $\text{pzdcH}_2$ ) ergibt  $[\text{Cu}(\text{pzdc})\cdot\text{HCl}]_n$  **62**, dessen Röntgen-Strukturanalyse eine polymere Kette mit alternierend orthogonalen heterocyclischen Brücken erkennen läßt<sup>[156]</sup>.



Verbindung **62** zeigt – anders als alle bisher charakterisierten Pyrazin-Koordinationspolymere – eine eindimensional *ferromagnetische* Charakteristik (Tabelle 8), ein Verhalten, welches zuvor nur bei Atom-verbrückten Komplexen beobachtet worden ist. Voraussetzung für ferromagnetisches Verhalten ist die Orthogonalität der Spin-tragenden Orbitale<sup>[157]</sup>. Im Hinblick auf die Struktur **62** bestätigt sich damit erneut der  $\pi$ -Übertragungsmechanismus des magnetischen Austauschs mit Pyrazin-Brückenliganden. Noch nicht eindeutig geklärt ist, in welchem Maße besetzte oder unbesetzte  $\pi$ -Orbitale am Austauschmechanismus beteiligt sind<sup>[151]</sup>; theoretische Untersuchungen lassen beide Möglichkeiten offen<sup>[111]</sup>.

Die niedrige Dimensionalität von polymeren Pyrazin-Metall-Komplexen und die somit potentielle Verfügbarkeit eines „polymeren  $\pi$ -Systems“ haben Untersuchungen der Leitfähigkeit solcher Substanzen angeregt. Die – auch theoretisch begründeten<sup>[147]</sup> – Erwartungen sind jedoch nicht generell erfüllt worden; Polymere Pyrazin-<sup>[158, 159]</sup> und 2,5-Pyrazindicarboxylat-Komplexe<sup>[160]</sup> zeigen in der Regel keine bessere Leitfähigkeit. Allerdings wurde kürzlich von Schneider und Hanack<sup>[161]</sup> ein System vorgestellt, das beim Übergang vom monomeren 1:2-Addukt zum polymeren Komplex **63** einen immerhin  $10^6$ -fachen Anstieg der Leitfähigkeit aufweist.



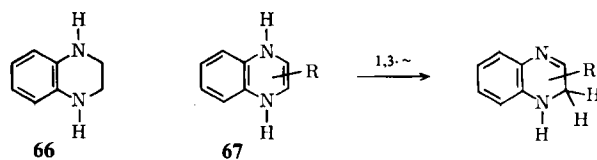
## 6. Modifizierung von Pyrazinen

### 6.1. Benzoanellierung

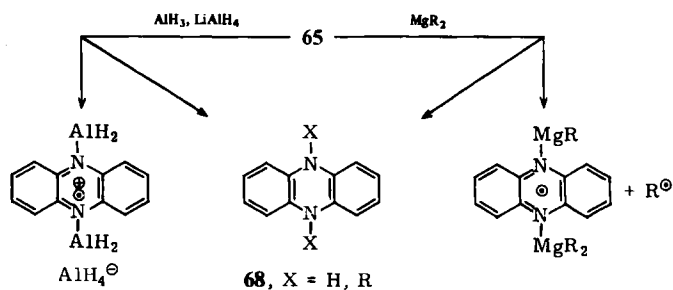
Die 1,4-Diazine Chinoxalin **64** und Phenazin **65** unterscheiden sich von Pyrazin **1** durch ein Zusammenrücken der  $\pi$ -Grenzorbitale und durch erschwerte *N*-Koordination sterisch anspruchsvoller Gruppen aufgrund der *peri*-Wechselwirkung<sup>[93]</sup>.



Die Reaktivität von Pyrazin **1** ist aber auch bei den 1,4-Diazinen **64** und **65** zu erwarten, wenn auch nur modifiziert. Einige Aspekte seien hier genannt: Die Moleküle **64** und **65** nehmen noch leichter Elektronen auf als Pyrazin<sup>[7]</sup>, wie bei **1** sind beständige Radikalzwischenstufen bekannt<sup>[162]</sup>. Es werden aber auch die 1,4-Dihydroverbindungen beständiger. Die Reduktion von Chinoxalin **64** führt zum 1,2,3,4-Tetrahydroderivat **66**<sup>[163, 164]</sup>, substituierte 1,4-Dihydrochinoxaline **67** spielen bereits eine Rolle als Zwischenstufen in der Farbbleichphotographie<sup>[37b]</sup>.

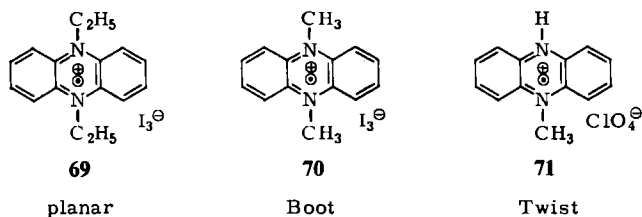


Die Dihydrophenazine **68** schließlich sind beständige und lange bekannte Verbindungen<sup>[165]</sup>, die sich durch Reduktion von **65**<sup>[166]</sup> (SET-Mechanismus) bilden<sup>[69]</sup>.

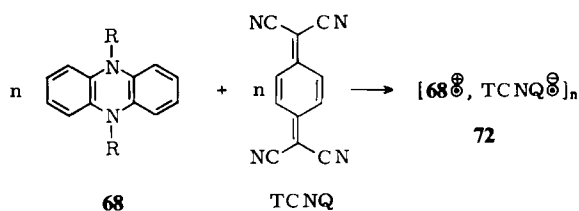


Entsprechend dem energetisch niedrigeren LUMO von **65** sind die Verbindungen **68** nicht so extrem elektronenreich wie die monocyclischen Analoga<sup>[24b, c, 85]</sup> (Tabelle 6); die höhere Beständigkeit von **68** fördert jedoch ihre Verwendung als Elektron-Transfer-Reagentien.

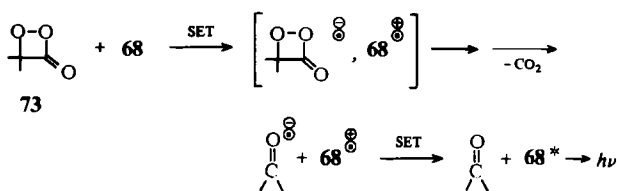
Die Radikalsalze **69–71** zeigen, wie nach Abschnitt 4.6 zu vermuten, unterschiedliche Konformationen<sup>[167, 168]</sup>. Die Dihydro-Verbindungen **68** neigen zur Bildung von  $\pi$ -Komplexen; so erhält man bereits bei ihrer Herstellung tieffarbige Donor-Acceptor-Komplexe (**65**, **68**) vom Chinhydron-Typ<sup>[165, 166]</sup>.



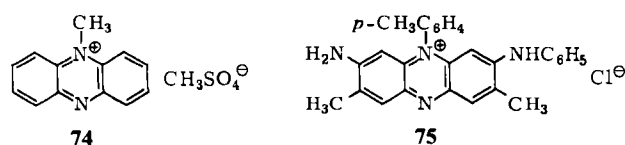
Die viel untersuchten  $\pi$ -Molekülkomplexe reduzierter Phenazine mit dem Acceptor TCNQ zeigen ebenfalls eine große strukturelle Vielfalt, man findet Kolumnarstrukturen mit gemischten oder getrennten Molekülstapeln<sup>[169]</sup>. Das Interesse an solchen niederdimensionalen Donor-Acceptor-Komplexen beruht auf deren potentiellen Leitfähigkeitseigenschaften („organische Metalle“)<sup>[170]</sup>.



1,4-Dihydrophenazine **68** sind auch bevorzugte Elektronendonoren bei photochemischen Untersuchungen<sup>[171]</sup>. In Zusammenhang mit der Funktionsweise natürlich vorkommender 1,4-Dihydro-1,4-diazine (Abschnitt 7) sei hier insbesondere auf die Verwendung reduzierter Phenazine als Elektron-Transfer-Aktivatoren bei der Chemilumineszenz von Dioxetanonen ( $\alpha$ -Peroxylactonen) **73** hingewiesen<sup>[172]</sup>.

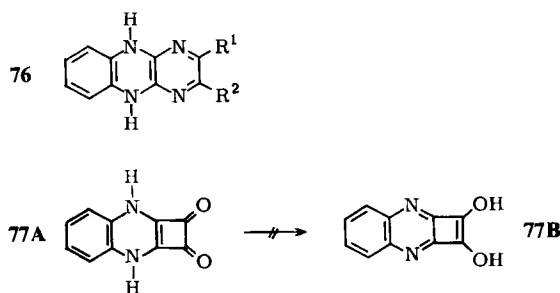


Die Stabilität der Redoxstufen, das „physiologische“ Redoxpotential und die freie Koordinationsstelle haben *N*-Methylphenazinium-methylsulfat **74** zu einem bevorzugten Elektronenacceptor für biochemische Untersuchungen werden lassen<sup>[173]</sup>; eng verwandt mit **74** sind die Phenazinfarbstoffe vom Typ des Perkinschen Mauveins **75**<sup>[174]</sup>.



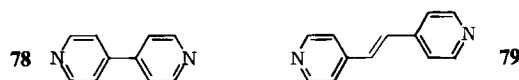
Beständige 1,4-Dihydro-1,4-diazine, z. B. **76** und **77A**, sind auch mit anderen anellierten Ringsystemen be-

kannt<sup>[175, 176]</sup>. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Quatridräsäureamide **77A**<sup>[176]</sup>, da hier die Bildung des stärker antiaromatischen Systems **77B** vermieden wird.



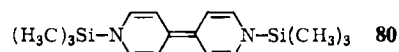
## 6.2. Separierung der N-Atome (Phenylloge, Vinylloge)

Eng verwandt mit den 1,4-Diazinen sind 4,4'-Bipyridyl **78** und (*E*)-1,2-Di-4-pyridylethen **79**. Anders als bei Chinoxalin **64** und Phenazin **65** ist bei diesen Verbindun-



gen die *N*-Koordinations sterisch ebensowenig behindert wie bei Pyrazin, so daß hier *N,N'*-Koordinationsverbindungen auch mit sterisch anspruchsvollen Ligandmetall-Fragmenten möglich sind<sup>[135, 177]</sup>.

Das Redoxsystem *N,N'*-disubstituierter 4,4'-Bipyridyle (vgl. **19**) ist von Hünig et al. eingehend untersucht worden<sup>[11]</sup>, die beobachteten Phänomene ähneln in vielen Fällen den Befunden an Pyrazin. Wegen der auch hier niedriger liegenden LUMOs sind 1,1'-Dihydroverbindungen **80** nicht ganz so elektronenreich wie entsprechende reduzierte Pyrazine (Tabelle 6).

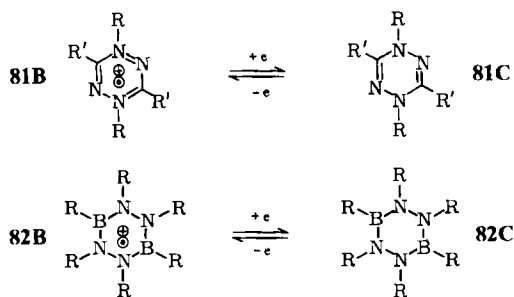


Lage und Reversibilität des ersten Redoxpotentials des Dikations **19A** (Methylviologen, Paraquat) sowie die intensive blaue Farbe des Radikalkations **19B** haben dieses Redoxpaar zu einem bevorzugten System für Elektron-Transfer-Zwecke werden lassen; erwähnt seien nur die Verwendung in der Bio-Elektrochemie<sup>[178]</sup>, in photochemischen Systemen zur Umwandlung von Sonnenenergie<sup>[179]</sup> und im Pflanzenschutz<sup>[180]</sup>.

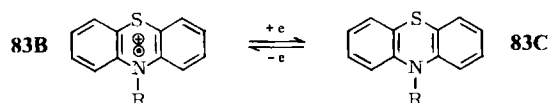
## 6.3. Substitution im Ring

Isoelektronisch mit 1,4-Dihydropyrazinen sind 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine ( $\text{CH} \rightarrow \text{N}$ ) **81** und 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diboracyclohexane ( $\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{N}-\text{B}$ ) **82**. Die beiden Verbindungen **81C**,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ <sup>[181]</sup>, und **82C**,  $\text{R}=\text{CH}_3$ <sup>[182a]</sup> (Twist-Konformation<sup>[182b]</sup>), sind in der Tat elektronenreich ( $IP(\text{82C})=6.83 \text{ eV}$ <sup>[183]</sup>) und bilden beständige Radikalkationen **81B**<sup>[184]</sup> bzw. **82B**<sup>[185]</sup>.

Der Ersatz  $\text{NR} \rightarrow \text{S}$  in 1,4-Dihydropyrazinen führt zu 4*H*-1,4-Thiazinen. Auch diese Verbindungen sollten noch recht elektronenreich sein. Die pharmakologisch bedeu-

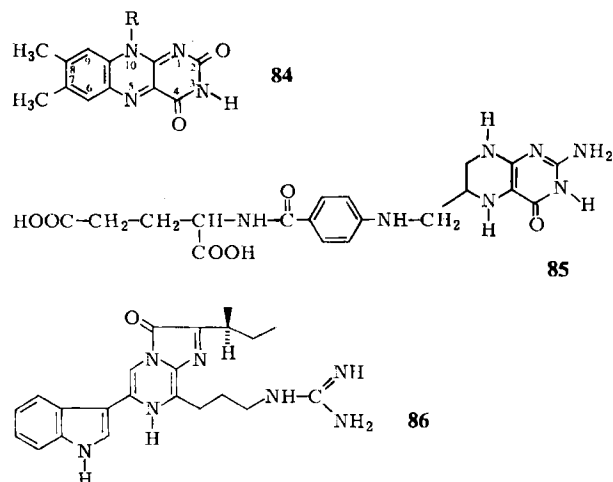


tenden Phenothiazine **83C** zeichnen sich durch ihre – möglicherweise physiologisch relevante – Tendenz zur Bildung stabiler Radikalkationen **83B** aus<sup>[186]</sup>.



## 7. 1,4-Diazine in der Biochemie

Mehrere bedeutende Gruppen natürlich vorkommender Verbindungen enthalten die 1,4-Diazin-Struktur. Als repräsentative Beispiele seien hier Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>) **84**, R= Ribityl, Tetrahydrofolsäure **85**, Chinoxalin-Antibiotica aus Streptomyces-Arten<sup>[187]</sup> und Luciferine **86** aus Meeresorganismen<sup>[188]</sup> genannt.

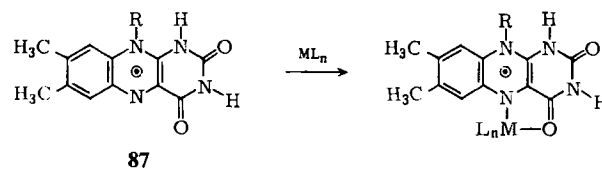


Die in den Abschnitten 2 bis 6 erörterte spezifische Reaktivität der 1,4-Diazine spielt insbesondere bei den Flavoenzymen eine Rolle. Angesichts der umfassenden Darstellung des Gebiets durch Hemmerich et al.<sup>[189–191]</sup>, Bruice<sup>[192]</sup> und Walsh<sup>[193]</sup> soll hier nur versucht werden, diese Reaktivität mit den Beobachtungen am Stammsystem in Beziehung zu setzen.

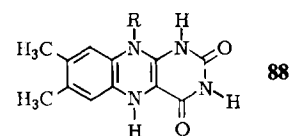
### 7.1. Flavoenzyme

Flavoenzyme erfüllen wichtige Aufgaben bei biochemischen Redoxvorgängen. Sie fungieren unter anderem als Dehydrogenasen, als Ein- und Zwei-Elektronen-Überträger sowie als Aktivatoren molekularen Sauerstoffs<sup>[191–193]</sup>. Die Flavocoenzyme FMN und FAD<sup>[189–193]</sup> enthalten als redoxaktive Gruppe das tricyclische Isoalloxazin-System **84**, das im zentralen Ring eine 1,4-Diazin-Struktur auf-

weist. Durch den anellierten 2,4-Pyrimidindion-Ring sind Redox- und Koordinationschemie des Systems **84** komplexer als die der einfachen 1,4-Diazine. Zwar liegt auch bei **84** ein zweistufiges Redoxsystem mit Koordinationsmöglichkeit vor; zusätzliche Elektrophile werden jedoch an N-5 und N-1 koordiniert<sup>[190]</sup>. Die Metallkoordination an N-5 ist durch Beteiligung von O-4 begünstigt, insbesondere die paramagnetische Zwischenstufe **87** bildet sehr leicht solche Chelate<sup>[194–198]</sup>.



Im N-10-substituierten 1,5-Dihydroisoalloxazin **88** hat der zentrale Ring eine die Reaktivität prägende 1,4-Dihydropyrazin-Struktur<sup>[191]</sup>.

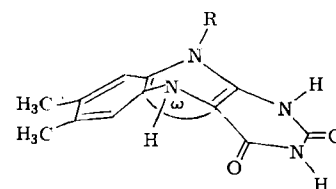


Mit der 1,4-Diazin-Struktur sind folgende Charakteristika des Flavinsystems verknüpft:

a) Die Zweistufigkeit des Redoxsystems der Flavine setzt die Existenz beständiger Radikalzwischenstufen voraus (vgl. **87**). Stabile „Semichinone“ von Flavinen konnten bereits 1937 isoliert werden<sup>[199]</sup>; diese Spezies sind in der Folge insbesondere ESR-spektroskopisch charakterisiert worden<sup>[189]</sup>. Erst kürzlich wurde durch hochauflösende ESR/ENDOR-Messungen nachgewiesen, daß das ungepaarte Elektron in Flavin-Radikalkationen vorwiegend im zentralen Ring lokalisiert ist<sup>[200]</sup>.

Der Radikalstabilität entspricht die Elektron-Transfer-Reaktivität des Flavinsystems<sup>[31, 191]</sup>; ähnlich wie die Pyrazine (Schema 3) reagieren die Flavine mit Carbanionen als Ein-Elektron-Acceptoren<sup>[192]</sup>. „Gestörte“ Flavine wie etwa 5-Desaza-Derivate, die keine 1,4-Diazin-Struktur aufweisen, zeigen auch keine SET-Reaktivität und bilden keine beständigen Radikale<sup>[191]</sup>. Durch unterschiedliche Koordination mit dem Apoprotein können Flavocoenzyme jedoch vom Ein- zum Zwei-Elektronen-Transfer wechseln und so als Vermittler etwa zwischen NAD<sup>+</sup>/NADH (2e) und Eisen-Schwefel-Proteinen (1e) in biologischen Redoxketten auftreten<sup>[183]</sup>.

b) Bei der Redoxreaktion ändert sich die Struktur des tricyclischen Systems **84** charakteristisch: Während Isoalloxazine **84** planar sind<sup>[201]</sup>, nehmen die reduzierten Spezies **88** eine – verschieden stark ausgeprägte – Boot- oder „Butterfly“-Konformation ein<sup>[191, 202]</sup>. Dies ist in Einklang mit den Energieminimums-Strukturen für das Pyrazin-System (Fig. 2, Tabelle 1).





c) Die Potentiale der Flavoenzym-Redoxsysteme variieren über einen Bereich von 0.6 V, sie werden offenbar durch die Beschaffenheit des Apoproteins gesteuert<sup>[30, 193]</sup>. Hierfür kann zum einen die unterschiedliche, durch das Protein aufgezwungene Konformation des flexiblen (siehe Abschnitt 4.6) 1,5-Dihydro-Systems ausschlaggebend sein, zum anderen haben die einzelnen Flavin-Redoxstufen stark unterschiedliche Affinitäten ( $\sigma$ -Koordination) zum Apoprotein<sup>[193]</sup>.

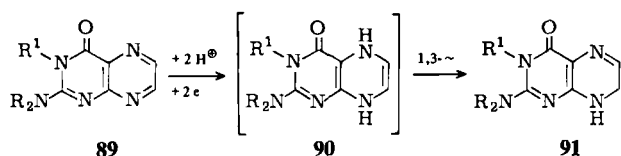
d) Die Existenz zumindest einer freien Koordinationsstelle für Elektrophile ermöglicht im Zusammenwirken mit der Redoxreaktivität die Funktion der Flavoenzyme als Dehydrogenasen (Elektrophile  $H^\oplus$  oder  $R^\oplus$ )<sup>[191-193]</sup>; Flavine eignen sich aber auch als Elektron-Transfer-Substrate für Übergangsmetalle<sup>[198]</sup>.

e) Aufgrund der Ein-Elektron-Reaktivität der 1,5-Dihydroflavine **88** (Bildung paramagnetischer Oxidationsprodukte) ist ihre Reaktion mit  $^3O_2$  kein spinverbotener Prozeß; Flavine sind daher die einzigen Sauerstoff-aktivierenden Enzyme, die keine Übergangsmetall-Ionen enthalten müssen. Die Aktivierung von  $^3O_2$  verläuft wahrscheinlich über ein Radikationenpaar  $[87, O_2]^{[203]}$  (SET, siehe Schema 3) und unter Bildung peroxidischer Flavin-Addukte. Solche Peroxid-Spezies spielen auch bei der bakteriellen Biolumineszenz eine Rolle, wobei unter anderem 1,5-Dihydroflavine,  $^3O_2$ , ein Aldehyd und das Enzym Luciferase beteiligt sind<sup>[204]</sup> (siehe Abschnitt 7.3).

Weitere Ähnlichkeiten zwischen der Reaktivität einfacher 1,4-Diazine und derjenigen der Flavine bestehen auf dem Gebiet der Photochemie<sup>[205]</sup> und in der Neigung zur Bildung von  $\pi$ -Komplexen<sup>[206]</sup>.

## 7.2. Pteridine

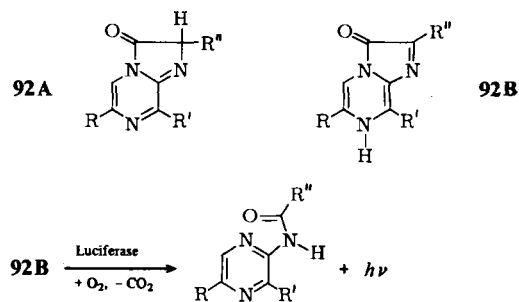
Die beim Isoalloxazin-System **84** beobachtete 1,4-Diazin-Reaktivität findet sich modifiziert auch bei den Pteridinen **89** wieder; so konnten etwa beständige Radikale erhalten werden<sup>[207]</sup>. Die Reduktion der Pteridine führt, ebenso wie beim Chinoxalin **64**<sup>[37]</sup>, über eine 1,3-Wasserstoff-Verschiebung zum 7,8-Dihydro-Derivat **91** und nicht zum antiaromatischen Isomer **90**<sup>[38]</sup>.



## 7.3. Imidazo[1,2-a]pyrazin-3-one

Zahlreiche Meeresorganismen zeigen das Phänomen der Biolumineszenz<sup>[188, 208]</sup>. Als Substrate der zur Lichtemission führenden Ringöffnung in Gegenwart von Luciferase<sup>[209]</sup> sind in vielen Fällen<sup>[188]</sup> Imidazo[1,2-a]pyrazin-3-one **92** gefunden worden (vgl. **86**), sie könnten als 2*H*- **92A** oder als 7*H*-Tautomere **92B** vorliegen<sup>[209, 210]</sup>.

Spektroskopische Untersuchungen an der Modellverbindung **92**,  $R, R' = H, R'' = CH_3$ , lassen auf das Tautomer **92B** schließen<sup>[210]</sup>, die Luciferase-Reaktion entspricht dann einer Aromatisierung des (formal) antiaromatischen 1,4-Dihydropyrazin-Systems. Wie bei der Chemilumineszenz beim Dihydrophenazin- und Dihydroflavin-kataly-



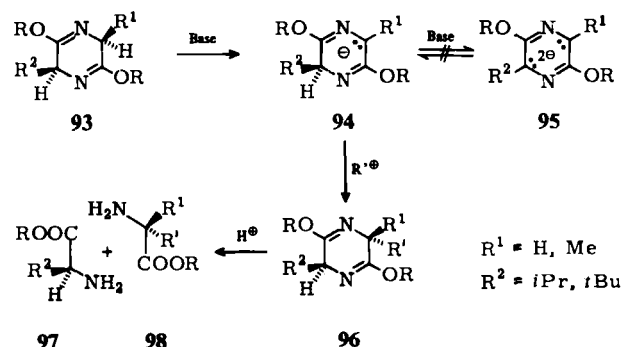
sierten Zerfall von Dioxetanonen **73** ist somit auch hier eine Beteiligung des elektronenreichen Systems **92B** am ersten Schritt der Sauerstoffaktivierung im Sinne einer Elektron-Transfer-Wechselwirkung zu diskutieren.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorangegangenen Abschnitte haben mit Beispielen aus sehr verschiedenen Bereichen der Chemie die besondere Reaktivität der 1,4-Diazine veranschaulicht.

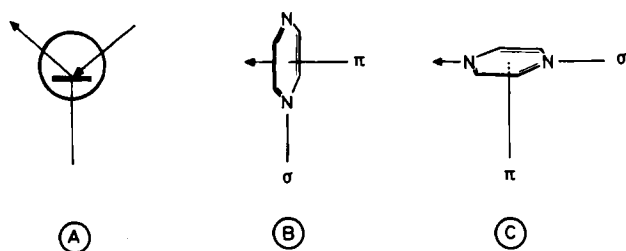
Das Redoxsystem der 1,4-Diazine zeichnet sich durch eine außerordentliche Stabilität der paramagnetischen Zwischenstufe aus; bei *N,N'*-dialkylierten Pyrazinen ist die cyclische  $7\pi$ -Elektronenkonfiguration sogar die bevorzugte und einzig beständige Oxidationsstufe. Die Chemie der 1,4-Diazine ist demnach durch Ein-Elektron-Reaktivität gekennzeichnet und ähnelt insofern der Chemie von Übergangsmetall-Ionen; als Stichwörter seien SET-Mechanismen,  $^3O_2$ -Aktivierung, leitfähige Radikation-Komplexe und Elektron-Transfer-Chemilumineszenz genannt.

Die reduzierte Stufe mit  $8\pi$ -Elektronen im sechsgliedrigen Ring weist einen hohen Elektronenüberschuß auf, einige 1,4-Dihydropyrazine verhalten sich zudem deutlich antiaromatisch. Es existieren zahlreiche, auch für Synthesen nutzbare Strategien zur Umgehung dieser ungünstigen elektronischen Situation (Tabelle 3). Schema 5 zeigt ein Beispiel. Bedeutsam ist unter anderem die konformative Flexibilität der 1,4-Dihydro-1,4-diazine.



Schema 5. Die große Abneigung der Pyrazine zur Bildung eines antiaromatischen  $8\pi$ -Elektronen-Systems (Tabelle 3) kann für Synthesen genutzt werden [211]: Die aus optisch aktiven cyclischen Dipeptiden durch Meerwein-Alkylierung zugänglichen 3,6-Bis(alkoxy)-2,5-dihydropyrazine **93** lassen sich mit starken Basen in die Mono-Anionen **94** umwandeln, eine Zweitmetallierung zu den Pyrazin-Dianionen **95** ( $8\pi$ -Elektronen!), die den Verlust der optischen Information zur Folge hätte, tritt jedoch nicht ein. Stattdessen erhält man durch diastereoselektive Alkylierung von **94** und Hydrolyse von **96** nahezu enantiomerenreine  $\alpha$ -Aminosäureester **97** und **98** in sehr guten Ausbeuten.

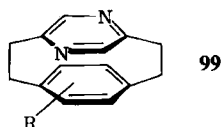
Das 1,4-Diazin-System kann als instruktives Beispiel für die wechselseitige Beeinflussung und Steuerung von  $\sigma$ -Koordinations- und  $\pi$ -Redoxreaktivität gelten (Schema 6).



Schema 6. Pyrazin als „molekulares Schaltelement“, dargestellt in Analogie zum Transistor (A): N-Koordination beeinflusst das Redoxpotential und die  $\pi$ -Elektronenverteilung (B) (Tabelle 5, Fig. 4), umgekehrt wird die N-Basizität durch Elektronenanlagerung oder auch nur durch  $\pi$ -Rückbindung in das LUMO modifiziert (C) (Tabelle 7).

Derartige Steuerungsmechanismen haben Modellcharakter für komplexere chemische und biochemische Prozesse; erinnert sei hier nur an die enzymatische und nicht-enzymatische „Fixierung“ molekularen Stickstoffs, bei der – wie im vorliegenden Fall<sup>[212]</sup> –  $\sigma$ -Koordination durch ein Elektrophil und Elektroneneinlagerung in das  $\pi$ -System zusammenwirken<sup>[213]</sup>. Auch bei den biochemisch wichtigen Porphyrinen gibt es eine solche gegenseitige Abhängigkeit von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Reaktivität<sup>[214]</sup>.

Obwohl Pyrazin selbst nicht sehr zur Bildung von  $\pi$ -Komplexen neigt<sup>[215]</sup>, führt der Einbau in ein Cyclophan-system **99**<sup>[216]</sup> zur intramolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkung.



Auch bei **99** ist diese  $\pi$ -Wechselwirkung in hohem Maße durch  $\sigma$ -Koordination (Protonierung) am Stickstoffatom beeinflussbar: Zunehmende Säurestärke des Lösungsmittels führt zu beträchtlicher bathochromer Verschiebung der Charge-Transfer-Bande<sup>[216]</sup> infolge einer Senkung des Pyrazin-LUMOs (Fig. 1).

Als  $\sigma$ -Ligand zeichnet sich Pyrazin – ähnlich wie die klassischen Komplexpartner 2,2'-Bipyridyl **100** und 1,10-Phenanthrolin **101** – durch leichte Reduzierbarkeit aus<sup>[7]</sup>.



Pyrazin ist jedoch im Unterschied zu **100** und **101** kein chelatbildender, sondern ein linear verknüpfender, brückenbildender Ligand; diese Brückenfunktion ermöglicht Zweikernkomplexe und niederdimensionale Koordinationspolymere, wobei in vielen Fällen dem  $\pi$ -System des Liganden eine wesentliche Bedeutung für die Weiterleitung elektronischer Austausch-Wechselwirkungen zukommt.

Ein Bericht aus dem Jahre 1975 über heterocyclische Systeme mit 8  $\pi$ -Elektronen endete mit den Sätzen<sup>[23]</sup>: „Einige Systeme sind hervorragende Modelle für biologisch rele-

vante Systeme. Weitere Modelluntersuchungen sollten Fragen über Elektronentransfereigenschaften und Radikalbildungstendenz sowie über den Einfluß von Liganden und Konformationen auf Redox-eigenschaften ... beantworten helfen.“ Der vorliegende Beitrag faßt nicht nur Antworten auf die damals gestellten Fragen zusammen; die Beschäftigung mit 1,4-Diazinen hat auch darüber hinausgehende Perspektiven eröffnet.

Wie die Auswahl der Beispiele für die typische 1,4-Diazin-Reaktivität zeigt, werden diese Verbindungen als Bausteine komplexer Systeme zunehmend attraktiver. Zwei mögliche Schwerpunkte der zukünftigen 1,4-Diazin-Chemie seien hier genannt:

Beim Stammsystem Pyrazin besteht ein Bedarf nach weiteren stabilen oder auch nur metastabilen Derivaten, um die hier leicht möglichen theoretischen Voraussagen prüfen zu können. Als attraktivste Zielverbindung bietet sich das unsubstituierte 1,4-Dihydropyrazin **9** an. Eine andere aktuelle Forschungsrichtung betrifft das Gebiet der niederdimensionalen Materialien mit interessanten magnetischen und elektrischen Eigenschaften<sup>[217]</sup>; nach neueren Befunden erwiesen sich 1,4-Diazin-Komponenten<sup>[156, 161, 169]</sup> als vielversprechend.

*Ein Überblick über mehrere chemische Disziplinen wäre kaum möglich ohne eigene Erfahrungen auf unterschiedlichen Gebieten und an verschiedenen Institutionen. Ein herzlicher Dank gilt daher an dieser Stelle meinen Lehrern Prof. E. Daltrozzo, Prof. H. Bock und Prof. F. A. Cotton. Die zitierten eigenen Arbeiten wurden auf vielfältige Weise durch Professor Bock unterstützt, für die Mitarbeit an diesen Projekten danke ich auch U. Lechner-Knoblauch und B. Roth. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Karl-Winnacker-Stiftung sei für großzügige finanzielle Förderung gedankt.*

Eingegangen am 3. November 1982 [A 445]

- [1] G. B. Barlin: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 41, *The Pyrazines*, Wiley, Chichester 1982; G. W. H. Cheeseman, E. S. G. Werstiuk, *Adv. Heterocycl. Chem.* 14 (1972) 99.
- [2] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968, a) S. 165 und 204, b) S. 155, c) S. 267.
- [3] A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961.
- [4] M. Hackmeyer, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 3739.
- [5] N. Trinajstić, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 236.
- [6] Abschätzung der Elektronenaffinität: I. Nenner, G. J. Schulz, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1747.
- [7] B. J. Tabner, J. R. Yandle, *J. Chem. Soc. A* 1968, 381; K. B. Wiberg, T. P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7154.
- [8] A. Carrington, J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* 5 (1962) 21; W. Lubitz, T. Nyrönen, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 17.
- [9] R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 255; vgl. auch P. Bischof, R. Gleiter, P. Hofmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 767.
- [10] T. Kato, T. Shida, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6869.
- [11] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 1; vgl. auch K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [12] Vgl. P. Rys, H. Zollinger: *Leitfaden der Farbstoffchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1976, 2. Aufl., S. 44.
- [13] H. Kamei, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2791.
- [14] A. S. Chia, R. F. Trimble, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 863; P. J. Brignell, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, N. Shakir, H. O. Tarhan, G. Walker, *J. Chem. Soc. B* 1967, 2396; Protonenaffinitäten in der Gasphase: J. E. DelBene, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3617; M. Meot-Ner, *ibid.* 101 (1979) 2396.
- [15] D. D. Perrin: *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London 1965.
- [16] W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, unveröffentlicht.

- [17] H. Zeldes, R. Livingston, *Mol. Phys.* 27 (1974) 261; D. V. Bent, E. Hayon, P. N. Moorthy, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5065; A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combier, *J. Chem. Soc.* 1972, 1207.
- [18] a) J. R. Bolton, A. Carrington, J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* 5 (1962) 465; B. L. Barton, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1455; R. W. Fessenden, P. Neta, *Chem. Phys. Lett.* 18 (1973) 14; b) L. Grossi, F. Minisci, G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc. Perkin 2* 1977, 948.
- [19] a) L. N. Klatt, R. L. Rouseff, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7295; b) J. Swartz, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 114 (1980) 117.
- [20] R. Breslow, *Angew. Chem.* 80 (1968) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 565; vgl. auch S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
- [21] S. J. Chen, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 4025.
- [22] a) J. W. Lown, M. H. Akhtar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 829; b) *ibid.* 1973, 511; c) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 683; d) J. W. Lown, M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1998; e) J. W. Lown, M. H. Akhtar, *Tetrahedron Lett.* 1974, 179.
- [23] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 87 (1975) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 581.
- [24] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 599; b) *ibid.* 93 (1981) 621 bzw. 20 (1981) 600; c) *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) im Druck.
- [25] B. A. Hess, L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* 28 (1972) 3657.
- [26] N. Z. Huang, F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 96.
- [27] Vgl. J. Bordner, R. G. Parker, R. H. Stanford, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 1069.
- [28] E. Vogel, H. J. Altenbach, J. M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1016.
- [29] Strukturdaten für 1H-Azepin-Derivate: H. J. Lindner, B. von Gross, *Chem. Ber.* 105 (1972) 434.
- [30] Vgl. die Diskussion bei reduzierten Flavinen: L. Tauscher, S. Ghisla, P. Hemmerich, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 630.
- [31] T. C. Bruice, Y. Yano, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5263.
- [32] B. Roth, W. Kaim, noch unveröffentlicht.
- [33] J. J. Stezowski, *Cryst. Struct. Commun.* 4 (1975) 21.
- [34] D. J. Raber, L. E. Hardee, P. W. Rabideau, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2843; vgl. auch K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. von R. Schleyer, A. S. Kos, R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1002.
- [35] R. R. Schmidt, M. Dimmler, P. Hemmerich, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2395.
- [36] J. Armand, P. Bassinet, K. Chekir, J. Pinson, P. Souchay, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 275 (1972) 279; J. Armand, K. Chekir, J. Pinson, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3971.
- [37] a) M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1151; b) M. Schellenberg, H. P. Schlunke, *Chem. Unserer Zeit* 10 (1976) 131; c) J. Pinson, J. Armand, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 36 (1971) 585.
- [38] H. Braun, W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1082.
- [39] J. R. Williams, J. J. Cossey, M. Adler, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2963.
- [40] Herstellung von 17 aus 1 mit  $Hg(SiMe_3)_2$ : H. P. Becker, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) 57.
- [41] W. Kaim, unveröffentlicht.
- [42] T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2259.
- [43] M. K. Ahn, C. S. Johnson, Jr., *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 632.
- [44] Vgl. die Zusammenfassung in: A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13 (1976) 155.
- [45] H. Alper, J. E. Prickett, S. Wollowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4330.
- [46] K. D. Franz, Dissertation, Universität Frankfurt 1975; A. Alberti, A. Hudson, unveröffentlicht.
- [47] T. Hayashi, M. Namiki, *Agric. Biol. Chem.* 45 (1981) 933.
- [48] T. H. Kappe, K. Burdeska, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* 97 (1966) 77.
- [49] R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1451; G. Kollmannsberger, R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 1148.
- [50] P. J. Garatt: *Aromaticity*, McGraw-Hill, Maidenhead 1971; F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 81; vgl. auch J. A. Pople, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4811; J. F. Labarre, F. Crasnier, *Fortschritt. Chem. Forsch.* 24 (1971) 33.
- [51] D. Michelet, *Fr. Pat.-Anm.* 2444030; *Chem. Abstr.* 94 (1981) 164821k.
- [52] W. Marckwald, A. Ellinger, *Chem. Ber.* 26 (1893) 98.
- [53] U. Eisner, A. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 606.
- [54] C. J. Popp, G. D. Garlough, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 501.
- [55] T. Kubota, K. Nishikida, H. Miyazaki, K. Iwatani, Y. Oishi, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5080.
- [56] Vgl. D. E. Chasan, L. L. Pytlewski, C. Owens, N. M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41 (1979) 13, zit. Lit.
- [57] C. J. Marzocco, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1706.
- [58] N. M. Atherton, A. E. Goggins, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1702.
- [59] S. A. Al-Baldawi, T. E. Gough, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2798.
- [60] Vgl. G. F. Pedulli, A. Alberti, *Chem. Phys. Lett.* 48 (1977) 72.
- [61] C. Gooijer, W. Oosterbeck, N. H. Velthorst, C. MacLean, *Org. Magn. Reson.* 6 (1974) 448.
- [62] W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 141; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 298.
- [63] W. Kaim, noch unveröffentlicht.
- [64] G. A. Russell, E. G. Janzen, E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1807; J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 545; *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 15, S. 26 und Nr. 30, S. 38; M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1.
- [65] a) R. E. van der Stoep, H. C. van der Plas, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 97 (1978) 116; b) W. Kurtz, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3415.
- [66] Vgl. G. E. Coates, S. I. E. Green, *J. Chem. Soc.* 1962, 3340; W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3833.
- [67] J. H. Wotiz, R. D. Kloefer, P. M. Barelski, C. C. Hinckley, D. F. Koster, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1758.
- [68] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3070.
- [69] W. Kaim, unveröffentlicht.
- [70] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 140; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 289; b) *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1110.
- [71] W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 783.
- [72] W. Kaim, unveröffentlicht.
- [73] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 337.
- [74] W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 677; bei dem Bor-Radikal handelt es sich um einen Molekülkomplex  $[1(BEt_3)_2]^+$ .
- [75] W. Strohmeier, K. Hümpfner, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 60 (1956) 396; 61 (1957) 1010.
- [76] Vgl. hierzu W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789 (2,2'-Bipyridyl-Komplexe); *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 157 (4,4'-Bipyridyl-Komplexe).
- [77] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem.* 83 (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 127.
- [78] E. A. V. Ebsworth in A. G. MacDiarmid: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1, Part 1, S. 1*, Marcel Dekker, New York 1968.
- [79] Vgl. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 4 (1969) 215; *J. Chem. Soc. A* 1970, 318.
- [80] H. J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 962.
- [81] R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larsen, J. P. Ferraris, A. N. Bloch, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 1218.
- [82] W. Kaim, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6504; *Chem. Ber.* 111 (1978) 3843.
- [83] K. A. Ostojka-Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8486.
- [84] B. Cetinkaya, G. K. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1370.
- [85] H. J. Haink, J. R. Huber, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1118.
- [86] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
- [87] W. Kaim, *Angew. Chem.* 92 (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 911.
- [88] O. S. Wolfbeis, *Synthesis* 1977, 136.
- [89] W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblach, H. Bock, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1265.
- [90] H. Daamen, H. van der Poel, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Thermochim. Acta* 34 (1978) 69.
- [91] K. H. Pannell, R. Iglesias, *Inorg. Chim. Acta* 33 (1979) L161.
- [92] H. Daamen, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* 39 (1980) 75.
- [93] W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* 53 (1981) L151; *Chem. Ber.* 115 (1982) 910.
- [94] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [95] R. Ernhofer, R. E. Shepherd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 859.
- [96] M. Herberhold, M. Süß-Fink, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1489.
- [97] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3438.
- [98] A. L. Balch, R. D. Cooper, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) 97.
- [99] G. K. N. Reddy, B. R. Ramesh, *J. Organomet. Chem.* 87 (1975) 347.
- [100] G. van Koten, K. Vrieze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 100 (1981) 129.
- [101] H. tom Dieck, I. W. Renk, H. P. Brehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379 (1970) 169.
- [102] J. M. Malin, R. E. Shepherd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 3203.
- [103] F. Lareze, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 282 (1976) 737.
- [104] D. G. Tisley, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 373.
- [105] M. J. Cleare, P. C. Hydes, W. P. Griffith, M. J. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 941.
- [106] J. F. Clarke, G. W. A. Fowles, D. A. Rice, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 417.
- [107] E. C. Baker, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2710; C. W. Eighenbrot, Jr., K. N. Raymond, *Polyhedron I* (1982) 417.
- [108] F. Benayache, J. Jullien, D. Solgadi, *J. Chem. Res. (S)* 1981, 159.
- [109] G. R. Moore, R. J. P. Williams, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 125.

- [110] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4884.
- [111] S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4034.
- [112] H. Daamen, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* 26 (1973) 81.
- [113] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1039.
- [114] A. Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) L211.
- [115] J. H. Fuhrhop, M. Baccouche, M. Bünnel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 318.
- [116] P. Ford, De F. P. Rudd, R. Gaund, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1187.
- [117] J. Sen, H. Taube, *Acta Chem. Scand. A* 33 (1979) 125; R. H. Magnuson, P. A. Lay, H. Taube, unveröffentlicht.
- [118] J. M. Malin, B. S. Brunschwig, G. M. Brown, K. S. Kwan, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1438, zit. Lit.
- [119] M. E. Gress, C. Creutz, C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1522.
- [120] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1086.
- [121] F. Felix, U. Hauser, H. Siegenthaler, F. Wenk, A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta* 15 (1975) L7; F. Felix, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1782; vgl. auch G. Calzaferri, F. Felix, *Helv. Chim. Acta* 60 (1972) 730.
- [122] T. J. Meyer, *Adv. Chem. Ser.* 150 (1976) 73.
- [123] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [124] H. Taube, E. S. Gould, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 321; A. Haim, *ibid.* 8 (1975) 264; H. Taube, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 964; K. Wieghardt, *Chem. Unserer Zeit* 13 (1979) 118.
- [125] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 29 (1982) 203.
- [126] R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1064.
- [127] a) F. A. Cotton, J. G. Norman, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 411; J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, T. J. Meyer, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3342; b) S. T. Wilson, R. F. Bondurant, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2285; J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2472; J. A. Baumann, S. T. Wilson, D. J. Salmon, P. L. Hodd, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2916.
- [128] A. von Kameke, G. M. Tom, H. Taube, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1790.
- [129] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391; T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 94; N. Sutin, *ibid.* 15 (1982) 275.
- [130] T. J. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* 64 (1979) 417.
- [131] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988; vgl. auch die Zusammenstellung in: M. Tanner, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2348.
- [132] Vgl. die Darstellung in: P. H. Citrin, A. P. Ginsberg, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3673.
- [133] S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3805.
- [134] N. S. Hush, A. Edgar, J. K. Beattie, *Chem. Phys. Lett.* 69 (1980) 128.
- [135] M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1289.
- [136] T. G. Dunne, J. K. Hurst, *Inorg. Chem.* 19 (1981) 1152.
- [137] J. Swartz, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2250.
- [138] H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York 1970.
- [139] V. A. Durante, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6898.
- [140] H. Spiecker, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1290; K. Wieghardt, H. Cohen, D. Meyerstein, *Angew. Chem.* 90 (1978) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 608.
- [141] M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago, D. S. Bielska, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 898.
- [142] Vgl. A. B. P. Lever, J. Lewis, R. S. Nyholm, *Nature* 189 (1961) 58; H. D. Stidham, J. A. Chandler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 397; R. G. Vranka, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1020; K. Brodersen, N. Hacke, G. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409 (1974) 1.
- [143] 2,5-Pentandionat-Komplexe: S. Ambe, F. Ambe, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1109; M. S. Ansari, N. Ahmad, *ibid.* 37 (1975) 2099; J. B. Hodgson, G. C. Percy, D. A. Thornton, *Transition Met. Chem.* 3 (1978) 302.
- [144] J. A. C. van Ooijen, E. van Tooren, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5569.
- [145] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 328; D. A. Edwards, G. Uden, W. S. Mialki, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta* 40 (1980) 25.
- [146] T. M. Cotton, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6020.
- [147] F. Seelig, *Z. Naturforsch. A* 34 (1979) 986.
- [148] M. Inoue, M. Kubo, *Coord. Chem. Rev.* 21 (1976) 1.
- [149] Vgl. H. Kuramoto, M. Inoue, S. Emori, S. Sugiyama, *Inorg. Chim. Acta* 32 (1979) 209; P. D. W. Boyd, S. Mitra, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3547.
- [150] A. Santoro, A. D. Mighell, C. W. Reimann, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 979.
- [151] H. W. Richardson, W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 835.
- [152] H. W. Richardson, J. R. Wasson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 484.
- [153] J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2679.
- [154] J. S. Valentine, A. J. Silverstein, Z. G. Soos, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 97.
- [155] Vgl. A. L. Magri, A. D. Magri, F. Balestrieri, E. Cordarelli, G. D'Ascenzo, A. Panzarelli, *Thermochim. Acta* 48 (1981) 253, zit. Lit.
- [156] C. J. O'Connor, C. L. Klein, R. J. Majeste, T. M. Trefonas, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 64; vgl. auch C. Klein, R. J. Majeste, L. M. Trefonas, C. J. O'Connor, *ibid.* 21 (1982) 1891.
- [157] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 5 (1971) 45; Y. Journaux, O. Kahn, H. Coudanne, *Angew. Chem.* 94 (1982) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 624.
- [158] A. Teuerstein, B. A. Feit, G. Navon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 1055.
- [159] F. Kubel, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 441.
- [160] S. B. Brown, M. J. S. Dewar, *Inorg. Chim. Acta* 34 (1979) 221.
- [161] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 92 (1980) 391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 392.
- [162] Vgl. die Literatur in P. Hanson, *Adv. Heterocycl. Chem.* 25 (1979) 205.
- [163] Y. Kikugawa, K. Saito, S. Yamada, *Synthesis* 1978, 447.
- [164] J. M. Cosmao, N. Collignon, G. Queguiner, *J. Heterocycl. Chem.* 16 (1979) 973; J. Armand, K. Chekir, J. Pinson, *ibid.* 17 (1980) 1237.
- [165] H. McIlwain, *J. Chem. Soc.* 1937, 1704.
- [166] L. Birkofer, A. Birkofer, *Chem. Ber.* 85 (1952) 286; F. Bohlmann, *ibid.* 85 (1952) 390; vgl. auch D. K. Root, R. O. Pendarvis, W. H. Smith, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 778.
- [167] B. Morosin, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1905.
- [168] H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, M. Scherz, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 838.
- [169] Z. G. Soos, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5040; I. Goldberg, U. Shmueli, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 421; H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *ibid.* B 36 (1980) 1435.
- [170] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* 89 (1977) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 519.
- [171] V. S. F. Chew, J. R. Bolton, G. R. Brown, G. Porter, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1903, 1909.
- [172] S. P. Schmidt, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 306; *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 187.
- [173] Vgl. z. B. K. Ishizu, H. H. Dearman, M. T. Huang, J. R. White, *Biochemistry* 8 (1969) 1238.
- [174] Vgl. [12], S. 117 ff.
- [175] J. Armand, L. Boulares, K. Chekir, C. Bellec, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 3237.
- [176] S. Hünig, H. Pütter, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2524.
- [177] Vgl. z. B. J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3125.
- [178] H. L. Landrum, R. T. Salmon, F. M. Hawkrig, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3154; W. J. Albery, M. J. Eddowes, H. A. O. Hill, A. R. Hillman, *ibid.* 103 (1981) 3904; H. Simon, H. Günther, J. Bader, W. Tischer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 861; vgl. auch J. J. Grimaldi, S. Boileau, J. M. Lehn, *Nature* 265 (1977) 229.
- [179] Vgl. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 376; H. D. Abruna, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6898; M. S. Tunuli, J. H. Fendler, *ibid.* 103 (1981) 2507; D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *ibid.* 102 (1980) 5123; E. Baumgartner, J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* 92 (1980) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556.
- [180] L. A. Summers: *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, New York 1980.
- [181] H. Kohn, R. A. Olofson, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3504.
- [182] a) D. Nölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* 111 (1978) 469; b) J. C. Huffman, H. Fußstetter, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 289.
- [183] J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth, W. Winterstein, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 476.
- [184] F. Gerson, W. Skorianetz, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 169; W. M. Tolles, W. R. McBride, W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2443.
- [185] H. Nöth, W. Winterstein, W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2494; vgl. auch H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. Semkow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4421.
- [186] Vgl. H. M. Swartz, J. R. Bolton, D. C. Borg: *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, New York 1972; S. 318 ff.
- [187] E. Hyde, J. R. Kalman, D. H. Williams, D. G. Reid, R. K. Olsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1982, 1041, zit. Lit.
- [188] F. McCapra, R. Hart, *Nature* 286 (1980) 660.
- [189] V. Massey, P. Hemmerich, *Enzymes* 12 (1976) 191.
- [190] P. Hemmerich, C. Veeger, H. C. S. Wood, *Angew. Chem.* 77 (1965) 699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 671.
- [191] P. Hemmerich, V. Massey, H. Michel, C. Schug, *Struct. Bonding (Berlin)* 48 (1982) 93.
- [192] T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 256.
- [193] C. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 148.
- [194] P. Hemmerich, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 464.
- [195] F. Müller, A. Ehrenberg, L. Eriksson in: *Magnetic Resonance in Biological Systems*, Pergamon Press, Oxford 1967.
- [196] D. T. Sawyer, R. L. McCreery, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 779.
- [197] M. J. Clarke, M. G. Dowling, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3506.
- [198] A. N. Singh, E. Gelerinter, E. S. Gould, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1232; A. N. Singh, V. S. Srinivasan, E. S. Gould, *ibid.* 21 (1982) 1236.
- [199] R. Kuhn, R. Ströbele, *Chem. Ber.* 70 (1937) 753.

- [200] M. Bock, W. Lubitz, H. Kurreck, H. Fenner, R. Grauert, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5567, zit. Lit.
- [201] M. Wang, C. J. Fritch, Jr., *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2040.
- [202] R. Norrestam, M. von Glehn, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 434.
- [203] G. Eberlein, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1449.
- [204] J. W. Hastings, K. H. Nealson, *Annu. Rev. Microbiol.* 31 (1977) 549.
- [205] P. E. Heelis, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 15.
- [206] A. Abramowitz, V. Massey, *J. Biol. Chem.* 251 (1976) 5321.
- [207] A. Ehrenberg, P. Hemmerich, F. Müller, W. Pfeleiderer, *Eur. J. Biochem.* 16 (1970) 584; zur Bedeutung reduzierter Pterine vgl. M. Viscontini, *Fortschr. Chem. Forsch.* 9 (1968) 605.
- [208] W. Adam, *Chem. Unserer Zeit* 7 (1973) 182.
- [209] F. McCapra, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 201.
- [210] T. Goto, M. Isobe, Y. Kishi, S. Inoue, S. Sugiura, *Tetrahedron* 31 (1975) 939.
- [211] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* 91 (1979) 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 863; U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, K. O. Westphalen, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 696; U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798.
- [212] Die Reaktivität der 1,4-Diazine ähnelt in vielem der des molekularen Stickstoffs; vgl. etwa I. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. Marsh, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6512; R. H. Magnuson, H. Taube, *ibid.* 94 (1972) 7213; N. Wiberg, *Angew. Chem.* 83 (1971) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 374.
- [213] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589; vgl. hierzu auch T. Yamabe, K. Hori, K. Fukui, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2816.
- [214] J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* 86 (1974) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 321.
- [215] Vgl. aber CT-Komplexe des 2,3,5,6-Pyrazintetracarbons: S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4116.
- [216] H. A. Staab, W. K. Appel, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1065.
- [217] Vgl. die Suche nach stabilisierten Radikationen für leitfähige Polymere: G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.

## Symmetriebrechung und Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte in Radikalkationen

Von Horst Köppel, Lorenz S. Cederbaum\*, Wolfgang Domcke und Sason S. Shaik

Die verschiedenen elektronischen Zustände, in denen Moleküle existieren können, werden oft als voneinander unabhängig betrachtet. Thematik des vorliegenden Aufsatzes ist es, die Grenzen dieser Annahme zu verdeutlichen, nämlich die Wechselwirkung zwischen verschiedenen elektronischen Molekülzuständen durch die Kernbewegung. Diese Wechselwirkung kann mehrere wichtige Konsequenzen haben, von denen zwei im Detail diskutiert werden. Die erste ist eine Verzerrung des Kerngerüsts des Moleküls, was zu einer Symmetrierniedrigung in angeregten oder ionischen Zuständen gegenüber dem Grundzustand der neutralen Spezies führt. Allgemeine Merkmale dieser Symmetrierniedrigung werden anhand typischer Beispiele interpretiert. Die andere Konsequenz der Wechselwirkung ist die Möglichkeit, daß die Atomkerne während ihrer Schwingungsbewegung zwischen verschiedenen Potentialflächen des Moleküls hin- und herspringen (Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte). Das Wesen dieses Verhaltens wird untersucht, und es wird gezeigt, daß das „Springen“ sehr schnell vor sich gehen und die Kernbewegung vollständig beherrschen kann. Zur Veranschaulichung unserer allgemeinen Ideen benutzen wir die Photoelektronen-Spektren von Ethylen und verwandten Verbindungen und weisen in ihnen das Auftreten starker Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte nach. Es stellt sich heraus, daß hier das Franck-Condon-Prinzip bei der Analyse der Schwingungsstruktur versagt.

### 1. Einleitung

Die Kenntnis von Molekülstrukturen ist von grundlegender Bedeutung in der Chemie. Abgesehen vom Interesse an der Struktur als solcher ist darin wesentliche Information über Bindungseigenschaften, Reaktivität, etc. enthalten, und sie ist deshalb seit langem Gegenstand unzähliger Untersuchungen. Fast ebenso wichtig ist das Phänomen der Strukturänderung, das man an vielen Molekülen

bei Elektronenanregung oder Ionisierung beobachtet. In der Regel hat dies eine Verringerung der Molekülsymmetrie zur Folge. So ist beispielsweise bekannt, daß lineare Moleküle wie  $\text{CO}_2^{[1a]}$ ,  $\text{CS}_2^{[1b]}$ ,  $\text{HCN}^{[1c]}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2^{[1d]}$  bei Anregung<sup>[1e]</sup> oder Anlagerung von Elektronen<sup>[1f]</sup> abknicken. In symmetrischen  $\text{XY}_2$ -Molekülen ( $\text{SO}_2^{[2a]}$ ,  $\text{NO}_2^{[2b]}$ ,  $\text{ClO}_2^{[2c]}$ ) können ungleiche Bindungslängen auftreten, ebene Moleküle können nicht-planar werden ( $\text{H}_2\text{CO}^{[3a]}$ ,  $\text{HCOF}^{[3b]}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CS}^{[3a]}$ ). Hingewiesen sei auch auf asymmetrische Ring-Verzerrungen in Benzol<sup>[4a]</sup> und in *p*-Benzochinon<sup>[4b]</sup> sowie auf eine Verdrillung der zentralen  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Ethylen<sup>[5a]</sup>, Stilben<sup>[5b]</sup> und Thioindigo<sup>[5c]</sup>. Offensichtlich ist Symmetrierniedrigung oder Symmetriebrechung in elektronisch angeregten Molekülzuständen so weit verbreitet, daß dieses Phänomen besondere Aufmerksamkeit verdient und eine Erklärung erfordert.

[\*] Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Dr. H. Köppel, Prof. Dr. W. Domcke  
Theoretische Chemie, Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1  
Dr. S. S. Shaik  
Department of Chemistry, Ben Gurion University  
P.O.B. 653, Beer-Sheva, 84120 Israel